N° D'ORDRE :
18

# THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

**(Mention Sciences)**

PAR


## H. FILLON,

Ingénieur Chimiste,
Chargé de Cours à la Faculté française de Pharmacie de Beyrouth,
Professeur (P. C. B.) à la Faculté de Médecine.


1re THÈSE : **Contribution à l'étude chimique des Roches bitumineuses des Etats du Levant sous mandat français** (Liban, Syrie, Alaouites, Djebel Druze, Sandjak d'Alexandrette).

2e THÈSE **Propositions données par la Faculté.**

**Soutenues le 8 Juillet 1937, devant la Commission d'Examen.**

MM. TOURNEUX, Doyen, *Président.*
JOANNIS,
CASTÉRAS, } *Examinateurs.*


LONS-LE-SAUNIER.
IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.
1937

N° D'ORDRE :
18

# THÈSES

présentées à la Faculté des Sciences de Besançon

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

**(Mention Sciences)**

PAR


## H. FILLON,

Ingénieur Chimiste,
Chargé de Cours à la Faculté française de Pharmacie de Beyrouth,
Professeur (P. C. B.) à la Faculté de Médecine.


1re THÈSE : **Contribution à l'étude chimique des Roches bitumineuses des Etats du Levant sous mandat français** (Liban, Syrie, Alaouites, Djebel Druze, Sandjak d'Alexandrette).

2e THÈSE **Propositions données par la Faculté.**

Soutenues le 8 Juillet 1937, devant la Commission d'Examen.

MM. TOURNEUX, Doyen, *Président.*
JOANNIS, } *Examinateurs*
CASTÉRAS, }


LONS-LE-SAUNIER.
IMPRIMERIE ET LITHOGRAPHIE MAURICE DECLUME.
1937

# UNIVERSITÉ DE BESANÇON.

## FACULTÉ DES SCIENCES.

*Doyen :*

M. TOURNEUX.

*Assesseur :*

M. MARCEAU.

*Professeurs :*

M. BAILLAUD (✲, ⚙ I.), *Astronomie.*
M. BACHELIER (⚙ I.), *Calcul différentiel et intégral.*
M. HAAG (✲, ⚙ I.), *Mécanique rationnelle et appliquée.*
M. TRILLAT (⚙ \ ), *Physique.*
M. TOURNEUX (✲, ⚙ I., ⚗), *Chimie générale.*
M. JOANNIS (⚙ I.), *Chimie appliquée.*
M. CASTÉRAS, *Géologie et Minéralogie.*
M. MARCEAU (✲, ⚙ I.), *Zoologie.*
M. EBERHARDT (✲, ⚙ I., C. ♣), *Botanique générale.*
M. GRANIER (⚙ I., ⚳), *Chronométrie.*

*Secrétaire des Facultés :* M. SEIGNIER (Q I.).

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A Mon Cher Maitre

M. TOURNEUX,

PROFESSEUR DE CHIMIE GÉNÉRALE,

DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BESANÇON.

*Hommage de profonde reconnaissance et d'affectueux respect de son élève,*

H. Fillon.

Au R. P. C. CHANTEUR,

CHANCELIER DE LA FACULTÉ FRANÇAISE DE MÉDECINE

ET DE PHARMACIE DE BEYROUTH.

*Hommage de profonde reconnaissance et d'affectueuse gratitude.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546501_0047

A MA FEMME

A MA FILLE

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

*En témoignage d'affection et de reconnaissance.*

# AVANT-PROPOS.

L'obstination du Gouvernement Turc à interdire pendant longtemps toute prospection dans la partie de l'Empire ottoman, qui a formé de 1920 à 1936 les Etats sous Mandat français, est certainement la raison pour laquelle l'étude chimique des charbons, pétroles et asphaltes n'y a pas été entreprise, bien qu'en particulier les asphaltes de certaines régions aient été connus depuis la plus haute antiquité.

Nous avons abordé cette étude sur le conseil de Monsieur le Professeur TOURNEUX, Doyen de la Faculté des Sciences de Besançon. Etant donné l'étendue du sujet, cette étude n'a pas la prétention d'être complète ; nous nous réservons de la poursuivre et de l'étendre par la suite.

Que mon Maître veuille bien trouver ici l'expression de toute ma reconnaissance pour l'enseignement précis et méthodique que j'ai reçu de lui et pour les précieux conseils qu'il m'a toujours donnés avec tant d'amabilité.

Qu'il me soit permis d'adresser mes sentiments de gratitude à mes anciens Professeurs, Messieurs JOANNIS et JACQUEMAIN et à tous ceux qui m'ont apporté une aide précieuse.

# INTRODUCTION.

C'est seulement dans les comptes-rendus des nombreuses missions géologiques qui ont parcouru les Etats du Levant que nous trouvons quelques renseignements chimiques sur les roches bitumineuses et les charbons de ces pays : teneurs en bitume, dosages sommaires de la partie minérale d'une roche bitumineuse, ou, lorsqu'il s'agit de charbon, simples analyses courantes. Ces renseignements sont très sommaires. En ce qui concerne l'asphalte par exemple, on ne trouve dans tous les traités que l'étude de l'asphaltite de Hasbaya, et de la Mer Morte, c'est-à-dire du bitume de Judée. Cependant, on rencontre dans ces régions, des variétés qui peuvent en tous points se comparer à celles d'Amérique tant recherchées pour les revêtements routiers.

On y trouve tous les produits nécessaires à la préparation des mélanges complexes qu'exige la route moderne.

Jusqu'à présent, ces produits n'ont guère été exploités d'ailleurs que pendant des périodes de besoins immédiats, où le prix de revient passait au second plan. C'est ainsi que l'armée turco-allemande a retiré des huiles minérales du Djebel Kenissé, pour l'alimentation de ses moteurs, et des lignites de la vallée de Hamana, pour ses locomotives.

A l'époque actuelle, où chaque pays non producteur du précieux liquide qu'est le pétrole, fait des efforts inouis pour essayer de le remplacer dans un avenir prochain par des produits de synthèse en vue de faire face à ses besoins, il semble à propos qu'une étude plus complète des ressources en hydrocarbures des Etats du Levant, soit entreprise. Nos moyens ne nous ayant pas permis d'effectuer des sondages même de quelques mètres, les échantillons étudiés ont été pour la plupart prélevés en surface.

Notre étude est donc bien loin encore d'être complète ; elle a cependant exigé des déplacements importants. Un coup d'œil sur la carte est suffisamment significatif à cet égard.

La plupart des échantillons étudiés dans ce travail ont été recueillis sur place par nous-même.

Nous avons relevé de notre mieux tous les indices d'existence de gisements de roches contenant des matières organiques, et fait l'étude chimique d'un ou deux types de chaque catégorie.

On trouve, dans les pays sous Mandat français :

1° Des schistes, calcschistes et calcaires bitumineux dont la matière organique est insoluble dans les solvants organiques habituels ;

2° Des lignites ;

3° Des calcaires et des grès bitumineux dont le bitume est soluble dans les solvants organiques ;

4° Du pétrole.

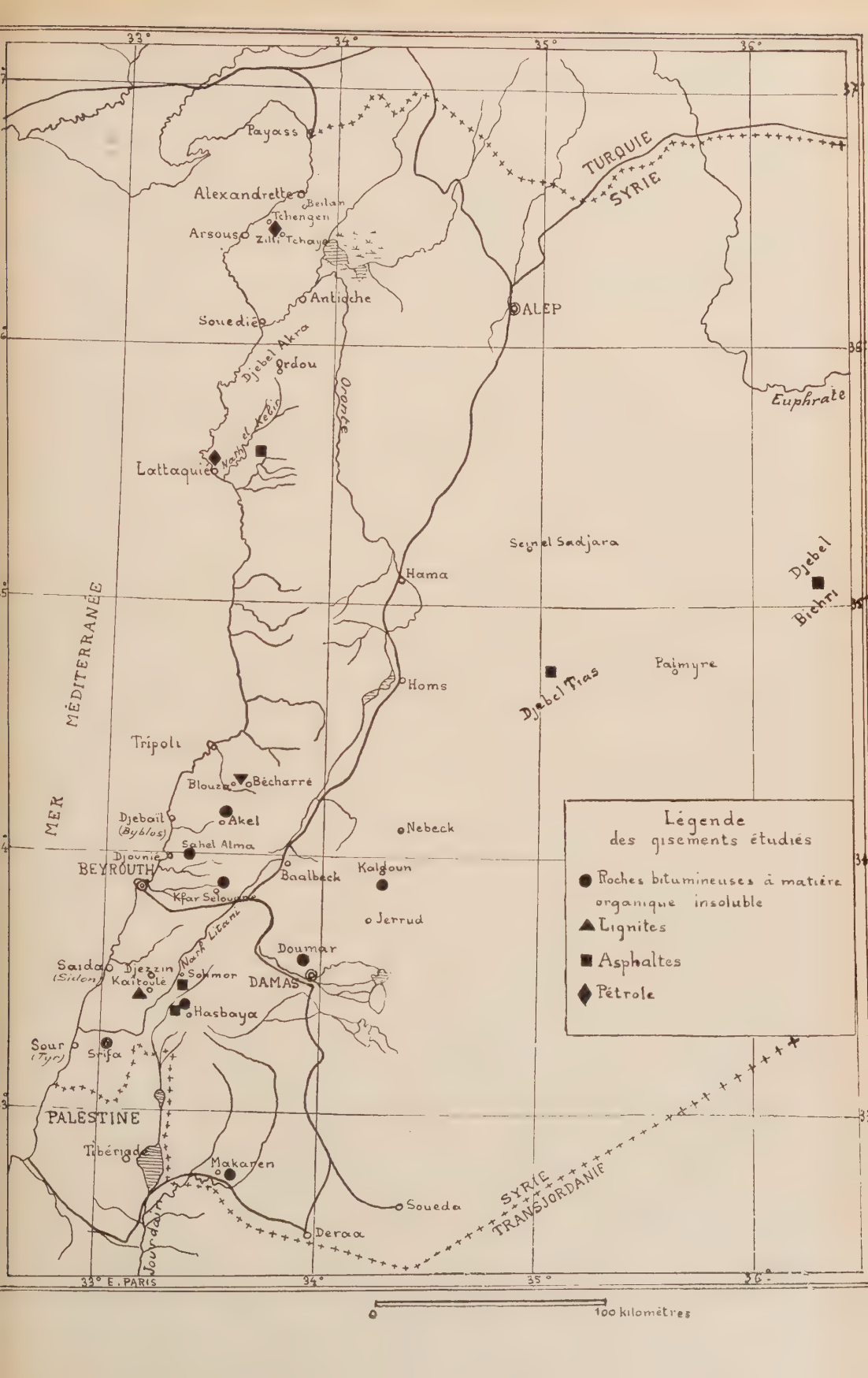
Nous donnons dans les pages suivantes :

1° Un exposé bibliographique du développement de la connaissance des charbons, roches bitumineuses et pétroles des Etats du Levant, ainsi que de leur utilisation ;

2° Les résultats de nos recherches expérimentales :

*a*) sur la nature et les propriétés de ces matières ;

*b*) sur leur pyrolyse en vue surtout de la production de carburants.


33°
34°
35°
36°
37°
Payass
Alexandrette
Beilan
Tchengen
Arsouz
Zilli
Tchaye
Antioche
Souedieh
Djebel Akra
Ordou
Oronte
TURQUIE
SYRIE
ALEP
Euphrate
Lattaquieh
Nahr el Kebir
Seghel Sadjara
Djebel Bichri
Hama
MÉDITERRANÉE
Homs
Djebel Tias
Palmyre
Tripoli
Blouza
Bécharré
MER
Djebaïl (Byblos)
Akel
Nebeck
Sahel Alma
Djounié
BEYROUTH
Baalbeck
Kalgoun
Kfar Selouane
Jerrud
Nahr Litani
Doumar
Saida (Sidon)
Djezzin
Kaitoulé
Sokmor
DAMAS
Hasbaya
Sour (Tyr)
Srifa
PALESTINE
Tibériade
Makaren
Souedia
SYRIE TRANSJORDANIE
Jourdain
Deraa
33° E. PARIS
34°
35°
36°
Légende
des gisements étudiés
Roches bitumineuses à matière organique insoluble
Lignites
Asphaltes
Pétrole
0
100 kilomètres

# Historique de nos connaissances relatives aux roches bitumineuses des Etats du Levant et à leur utilisation (1).

En 1919, le Traité de Versailles, modifiant la géographie du Proche-Orient, a fait naître les Etats sous mandats français et anglais : Liban, Syrie, Palestine, Iracq.

Le lecteur trouvera parfois cités, dans la bibliographie, des gisements qualifiés de Syriens, se trouvant actuellement en Palestine ou en Iracq ; cela tient aux changements introduits par le Traité de Versailles.

## I. — Avant 1800.

a) ***Asphaltes.*** — Les produits asphaltiques et en particulier le bitume de Judée (dont le même type se retrouve au Liban, spécialement dans la région de Hasbaya) sont connus depuis l'antiquité.

L'asphalte, grâce à ses propriétés adhésives a été utilisé d'abord comme ciment naturel, du moins l'éthymologie semble l'indiquer (du verbe grec ασφαλιζω : je fortifie).

Les gisements les plus anciennement connus sont ceux d'Asie, en particulier ceux de Mésopotamie et de Syrie.

Nombreux sont les textes bibliques renfermant des références sur divers emplois de l'asphalte. L'auteur du Livre de la Genèse [1] mentionne que l'arche de Noé a été cimentée par de l'asphalte : « bituminalis bitumine » : vous l'asphalterez de cet asphalte, et plus loin [2] : « et asphaltus fuit eis vice coementi » : et l'asphalte leur tint lieu de ciment.

L'Exode rapporte que le berceau de Moïse flottant sur le Nil était recouvert d'un enduit asphaltique.

Nombreux aussi sont les auteurs anciens qui ont parlé de l'asphalte de ces régions : Homère, Xenophon, Aristote, etc...

Dans une traduction de Lebas, Diodore de Sicile [3],

(1) Les numéros dans le texte renvoient à l'index bibliographique placé à la fin de l'ouvrage.

parlant de la grandeur de Babylone, dit à propos de la construction du mur d'enceinte :

« A mesure que l'on creusait le fossé, la terre qui en sortait « était immédiatement façonnée en briques, et lorsqu'on en « avait disposé un nombre convenable, on les faisait cuire au « four, on bâtissait ensuite avec les briques enduites d'une « couche d'asphalte chaud...

« L'asphalte qui servait à la construction de ses murailles, « fut tiré de la ville d'Is, située à huit journées de marche de « Babylone, sur une rivière qui se jette dans l'Euphrate et « roule avec ses eaux une grande quantité de morceaux d'as- « phalte ».

Raoul Rochette et Huguenet [4] ont vérifié les dires de Diodore en examinant, au Musée du Louvre, des briques employées à la construction des murs de Babylone, du temps de la reine Sémiramis ; ils ont remarqué que l'asphalte qui les couvrait encore, « ne faisait qu'un corps avec ces briques « d'une conservation intacte ».

Strabon [5] précise aussi l'emploi du bitume des sources de Hit, sur les bords de l'Euphrate, comme ciment dans la construction des murs de Babylone et nous apprend que les petites embarcations rondes telles qu'on les rencontre encore aujourd'hui, étaient cimentées avec ce même asphalte.

Enfin les fameux jardins suspendus des bords de l'Euphrate lui devaient leur splendeur. Herodote et Diodore nous disent en effet, que la partie supérieure de nombreux palais était disposée en terrasses ; celles-ci, enduites d'une couche épaisse d'asphalte, étaient remplies de terre végétale où se développaient les jeunes et vigoureux cèdres du Liban et les odorants jasmins d'Arabie.

Le bitume de Judée, et celui de Hasbaya, extrait au lieu dit « Bir Hummar », n'étaient pas moins connus des Anciens.

D'après Huguenet, les rois de Judée ont dû employer pour l'édification des temples du Dien d'Israël comme pour ceux des dieux impuissants du Mont Garizim, le bitume qui se trouvait si abondamment dans toute la région.

Plus tard, ce bitume a été vendu par les Arabes Nabathéens, aux Egyptiens [6] qui l'ont utilisé pour la construction, pour l'embaumement de leurs morts et pour la décoration.

Dans les Pyramides, les couloirs menant aux tombeaux en

étaient recouverts. Les habitations de la ville de Memphis avaient les murs du rez-de-chaussée enduits d'une couche d'asphalte, à l'extérieur comme à l'intérieur, pour les préserver de l'humidité. Ce bitume servait à assurer l'étanchéité des citernes, des silos à grains, en somme, de tous les ouvrages devant résister à l'eau.

Pour l'embaumement des corps, les bandelettes étaient trempées dans l'huile extraite de l'asphalte ; le corps et même la couronne de lotus habituellement déposée sur la tête du mort, étaient enduits de cette essence [7].

Ces détails, maintes fois vérifiés, ont leur importance, car ils indiquent nettement que les Egyptiens connaissaient déjà la distillation des bitumes, et leur connaissaient des solvants, puisque les figurines trouvées dans les sarcophages sont recouvertes d'un vernis asphaltique, dont le solvant, à notre avis, était tout simplement constitué par les portions légères du goudron obtenu par distillation du bitume.

Diodore de Sicile, en parlant des pays habités par les Arabes Nabathéens, décrit le lac asphaltite [8] ; Strabon le décrit également ; mais d'après Lartet [9], il aurait confondu la Mer Morte avec le lac Sirbonis d'Egypte.

Citons encore les détails relatés dans l'expédition de Démétrius en Arabie Pétrée [10] lorsque, se retirant du siège de Pétra, il vint camper au bord du lac :

« Son eau est pesante, de sorte qu'il ne s'y trouve ni pois-
« son, ni aucun animal... « Il s'élève tous les ans sur sa
« surface une quantité variable d'asphalte sec... Les sauvages
« habitants de ce canton, nomment « Taureau » la grande
« quantité et « Veau » la petite... Cette matière qui change
« souvent de place donne au loin l'idée d'une île flottante.
« Son apparition s'annonce près de vingt jours d'avance par
« une odeur forte et puante de bitume, qui fait perdre au loin
« à l'or, à l'argent et au cuivre leur couleur propre, à près
« d'une demi-lieue à la ronde ».

Ces bitumes de Mésopotamie, Judée et Syrie n'ont été utilisés par les Grecs et les Romains que dans le domaine de la vie privée (fabrication de vases lacrymatoires, urnes funéraires portant presque toujours l'empreinte de vernis asphaltiques).

Au déclin de l'époque romaine, l'emploi de l'asphalte semble avoir été perdu. Pendant une période assez longue, on n'en

entend plus parler et l'Europe du Moyen Age ignorait même ce produit.

Il faut arriver en 1595 pour entendre parler à nouveau de l'asphalte avec Walter Raleigh découvrant les gisements de l'Ile de la Trinité [11]. C'est vers cette date qu'une brochure allemande mentionne le bitume comme étant une terre de poix (harz-erde).

Mais ce n'est qu'en 1712 que le Docteur grec Erini d'Erynys, professeur de physique à Berne, précise que « la houille » du Docteur Ab. Amiert, trouvée dans le Val de Travers, était du bitume, et voilà découvert le premier gisement d'asphalte européen.

« Cet asphalte ne diffère de celui d'Asie dans aucune de « ses parties ; il a l'odeur d'ambre, la couleur brune, c'est « une pierre minérale grasse et chaude, visqueuse et plus « gluante que la poix... Il se rapproche fort du marbre par sa « pesanteur, il résiste tellement au froid et à l'eau qu'il ne « peut en être pénétré » [12].

b) ***Pétrole.*** — Nous venons de voir que l'asphalte de Syrie, Judée et Mésopotamie, est le plus anciennement connu ; on peut supposer que le pétrole de ces régions l'était aussi dès la même époque. De nombreux textes bibliques parlent en effet d'un liquide inflammable. Les suintements pétrolifères de Hit furent enflammés et considérés comme des divinités.

Romanet du Caillaud [13] rappelle l'exploitation du bitume en Chaldée et dans la vallée de la Mer Morte, aux temps qui suivirent le Déluge et [14] commentant un verset du Livre de Job, suppose que le pétrole a été exploité en Syrie au XV^e^ siècle avant Jésus-Christ. Job était de la terre de Hus et habitait aux environs de Bosra. C'est dans cette région que l'auteur situe les sources de pétrole, en traduisant la deuxième partie du verset 6 du chapitre XIX : quando lavabam pedes meos butyro *et petra fundebat mihi rivos olei,* par « de la pierre, coulaient pour moi des ruisseaux d'huile ».

## II. — Années 1800-1900.

C'est au XIX^e^ siècle que la chimie des hydrocarbures minéraux s'est développée dans le monde entier, et que les exploitations se sont industrialisées. Par exemple, si les gisements pétrolifères japonais de Kusodz (île d'Hondo) étaient connus

depuis 625, ceux d'Agrigente en Sicile depuis 1400 et ceux de Tegernsee en Allemagne depuis 1436, ce n'est que dans la seconde moitié de ce siècle, après les essais du colonel Drake, que l'exploitation des pétroles devient industrielle.

La première moitié de ce siècle voit se préciser les expériences et essais de laboratoire [15].

De Saussure reconnaît qu'en distillant le pétrole noir sur l'eau salée, on obtient un naphte comparable à celui qui nous vient de l'Inde, vraisemblablement de Raymanghoung de l'Empire des Birmans.

Huguenet obtient, par pyrogénation des calcaires bitumineux du Val de Travers, dans les cylindres en fonte, du gaz et de l'huile.

Le professeur Boussingault donne le nom d'asphaltène au résidu solide de la distillation du naphte du Bas-Rhin et du Hanovre, et le définit comme étant composé d'une résine empyreumatique et d'un acide.

Laurent et Reichenbach en 1830 [16] pyrogènent les premiers les schistes bitumineux d'Autun et obtiennent une huile utilisable pour l'éclairage et le chauffage.

C'est aussi à partir de cette époque que les prospections géologiques se sont assez rapidement succédées en Syrie. Nous n'en retiendrons que quelques-unes :

**1823-1824.** — Brochi [17] était appelé par l'Emir Bechir pour rechercher les mines exploitables au Liban qu'il gouvernait. Brochi signala quelques gisements de lignites, celui de Bteddin el Locse par exemple, où le bois a conservé sa texture.

**1833.** — Botta [18] disait en parlant du Liban : « Il est « très ferrugineux, contient des minerais de fer et des gîtes « de lignites ».

**1835.** — Sous la domination égyptienne, Russegger [19] ingénieur des mines autrichiennes, était demandé en Egypte et en Syrie par Mehmet Aly qui avait besoin de fer pour l'armée d'Ibrahim Pacha. Le vice-roi d'Egypte avait conçu en effet, l'étrange projet de construire au Caire des hauts-fourneaux et de les alimenter avec du charbon anglais. Il se rendit compte que le prix de revient était excessif et décida d'utiliser le charbon du Liban.

L'ingénieur anglais Brattels fut chargé de la direction de la première exploitation de lignite en Syrie. L'extraction com-

mença en 1835 près d'Arsoum, de Bzebdin et de Mar Hama [20]. Le combustible était amené à dos de mulet jusqu'à Beyrouth à raison de cent quintaux par jour. Cette exploitation fut éphémère : en 1858, Brattels est rappelé au Caire et les exploitations sont confiées à un Kaïmakan ignorant qui, croyant à un oubli de l'ingénieur anglais, ordonne d'extraire le charbon constituant les piliers de soutien d'une mine, et aussitôt celle-ci de s'effondrer et de prendre feu.

L'industrie périclite et est abandonnée, à la suite du mémorandum du 5 juin 1839, où les Libanais se plaignent amèrement des mines de charbon qui leur coûtent des hommes.

Le silence se fait sur les lignites jusqu'en 1917-18.

A cette époque, des ingénieurs allemands en ont extrait environ 100 tonnes par jour pour les besoins de l'armée turco-allemande.

Cette exploitation est à nouveau abandonnée avec la fin de la guerre pour n'être plus reprise.

Le même auteur signale les gisements à poissons de Hackel et de Sahel-Alma dont l'étude paléontologique a été faite par Pictet.

1843. — Hitchock [21] analyse le premier l'asphaltite du Djebel el Scheikh (Hasbaya) A, et une houille bitumineuse B.

| | A | B |
|---|---|---|
| Bitume et matières volatiles ..... | 72,6 | 68 |
| Charbon ..... | 14 | 24,4 |
| Résidu terreux ..... | 13,4 | 7,6 |

1846. — Huguenet [22] donne assez de détails sur le bitume de Syrie et de Judée que l'on trouve indifféremment appelé à cette époque « Asphalite » ou « Karabé de Sodome » : « Immédiatement après son point de fusion, le bitume de « Judée est volatil, et si l'on élève la température avec précaution, il se produit un abondant dégagement de vapeur...

« Soumis à une distillation brusque, en allant jusque vers « le rouge sombre, il passe à la fois un mélange d'huile brune, « un peu d'ammoniac, des gaz inflammables, tandis que la « cornue retient un tiers environ de son poids de charbon « boursouflé...

« Ces huiles traitées par une seconde distillation donnent « du naphte, les diverses huiles contenues dans les pétroles, « et de l'asphalte ».

Ce bitume a les propriétés suivantes :

Il est insoluble dans l'eau, cède à l'alcool absolu une matière jaune, dégageant une odeur de camphre et ayant l'apparence de résine. L'éther extrait un corps brun noir de la consistance du malthe. Le résidu du traitement alcool-éther donne l'asphaltène de Boussingault. Cet asphaltène est soluble dans l'huile de naphte et l'acide carbolique, il est noir brillant.

**1852.** — C'est par la publication du rapport de l'exploration américaine de la Mer Morte du lieutenant Lynch [23] que l'on a le plus de précision sur les propriétés chimiques de ces asphaltes.

Le Docteur Anderson, géologue de l'expédition, passa à Hasbaya en juin 1848 et put voir une dizaine d'ouvriers Kurdes et Arabes occupés à extraire le bitume d'un puits. Il analysa la roche bitumineuse au milieu de laquelle sont creusés les puits :

| | |
|---|---|
| Carbonate de chaux | 77,36 |
| Matière bitumineuse | 10 |
| Matière insoluble | 6 |
| Alumine, oxyde de fer | 5,68 |
| Carbonate de manganèse | 0,88 |
| Silice | 0,88 |

Il eut également l'idée d'analyser des portions A de calcaire où cesse l'imprégnation bitumineuse, et d'autres portions B à une certaine distance de cette limite.

| | A | B |
|---|---|---|
| Carbonate de chaux | 18,40 | 5,50 |
| Alumine, oxyde de fer | 1,20 | 17,50 |
| Silice | 78,60 | 75,00 |

L'auteur montre que l'imprégnation cesse peu à peu à mesure que le calcaire devient argileux ou siliceux.

Il est à signaler que pour la première fois, il est question d'une roche bitumineuse à matière organique ligneuse.

D'autre part, croyant reconnaître des fibres ligneuses dans des débris d'asphalte dur et cassant, provenant de la plage occidentale de la Mer Morte, le docteur Anderson envoya des échantillons au professeur Booth de Philadelphie [24] qui donne, dans un compte-rendu, une appréciation sensiblement la même que celle de Huguenet.

**1866.** — Lartet, géologue de l'expédition à la Mer Morte dirigée par le duc de Luynes [25], définit les gisements de cal-

caire bitumineux (*sic*) entrevus par le docteur Anderson. Ceux-ci, d'après l'auteur, consistent dans la transformation de calcaires crayeux blanchâtres renfermant de nombreux fossiles, tels que des peignes, des baguettes d'oursins, des débris de poissons et des inocérames en calcaires bitumineux, tantôt bruns, tantôt noirs qui, en surface, sont légèrement bleutés sous l'influence du soleil et peuvent passer inaperçus.

Le gisement le plus important est celui du Nebi Musa, près de l'extrémité nord-ouest de la Mer Morte. C'est un calcaire noir à la cassure, que les Arabes désignent par le nom de « Hajar Musa », pierre de Moïse. Il fut analysé par Hitchcock [26] et par M. Hewston [27]. Le premier trouve 25 p. 100 de bitume, le second 13,55.

On rencontre, près des sources du Jourdain, un second gisement moins important, dans lequel se trouvent creusés les puits de bitume de Hasbaya, il appartient au même niveau géologique que le précédent, on y observe les mêmes débris de poissons. Ce calcaire a été étudié par le Docteur Anderson dont nous avons donné précédemment les résultats d'analyses.

Lartet indique de nouveaux gîtes bitumineux identiques se prolongeant vers le nord ; tels sont les accidents bitumineux que l'on rencontre à Khalivet, dans des craies à inocérames, entre Hasbaya et Raschaya et même aux environs de Damas. Il suppose que ces gîtes appartiennent à une ligne d'affleurements bitumineux passant par la Montagne d'huile d'Egypte, la pointe du Sinaï, la Mer Morte, la Mésopotamie et la Perse.

Vers la même année, se trouvent signalés par Rey [28], les affleurements d'asphaltes de la région de Lattaquié.

1875. — Rustem Pacha, gouverneur du Liban, voulant être renseigné sur la valeur des mines de charbon, fait venir le professeur Oscar Fraas [29] de l'Université de Stuttgart. Celui-ci rapporte la présence de lignite papyracé ou dysodils dans le Ouadi Djezzin et sur le versant nord-ouest du Djebel Kenissé.

L'ingénieur russe Gotzlof a obtenu par distillation de ces variétés, un rendement, étonnant à notre avis, de 19 p. 100 de goudron, dont il a pu extraire 40 p. 100 de paraffine et 35 p. 100 d'huile.

1886. — M. Noetling [30] prétend que le sénonien inférieur du Liban est composé de schistes et de calcaires bitumineux tels que les gîtes de Hakel et Sahel Alma.

En 1891, paraît l'important travail géologique du professeur M. Blanckenhorn [31], sur les principaux gîtes asphaltiques de la Syrie-Nord, à la suite duquel une société allemande commence à exploiter, en 1892, les asphaltes de la région d'Alexandrette, puis de Lattaquié.

L'ouvrage de Jaccard [32] sur le pétrole, l'asphalte et le bitume, en ce qui nous intéresse, ne fait que répéter pour la Syrie, les analyses que nous avons signalées.

## III. — Années 1900-1936.

Au début du XX[e] siècle, les asphaltes du Proche-Orient sont l'objet de travaux chimiques nombreux se succédant à une cadence assez rapide (1), mais les résultats ne sont pas publiés pour des raisons d'ordre politique.

Ce ne sera qu'au lendemain de l'établissement du Mandat français que seront publiés les résultats de travaux effectués une quinzaine d'années auparavant, travaux qui sont brièvement résumés ci-dessous.

**1901.** — Elschner [33] reprend les asphaltes et calcaires bitumineux de la Mer Morte.

**1903.** — Blanckenhorn [34] cherche les origines des pétroles et asphaltites de Palestine et d'Egypte.

**1904.** — Peckam (D. F.) [35] donne la teneur moyenne en bitume des principaux asphaltes et, pour ceux de Syrie :

| | |
|---|---|
| Bitume ..... | 91-99 p. 100 |
| Humidité ..... | 0 p. 100 |
| Matière minérale ..... | 1- 9 p. 100 |

**1907.** — Le Docteur Friedrich Konig-Hietzing [36] est délégué pour apprécier la valeur des gisements bitumineux de la Syrie-Nord, en particulier de la région de Lattaquié. Les analyses ont été effectuées à son retour, principalement au laboratoire du Docteur Sigmund Frankel, mais les résultats, pour des raisons d'intérêt politique allemand, n'ont été publiés qu'en 1921 :

Les extractions ont été effectuées au soxhlet ordinaire par les solvants habituellement employés à cet usage.

Les asphaltes de cette région se trouvent à l'est du Nahr el Kebir, principalement à Kfarieh, puis dans la vallée à

(1) Nous n'avons retenu à partir de 1920, que les travaux concernant les Pays sous Mandat actuels.

l'ouest, plus près de la mer, à Derhana, dans le Djebel Soulas et à Milik. Ces localités se trouvent au nord du petit cañon par lequel le Nahr el Kébir traverse la chaîne de montagnes. Plus au nord, on rencontre un petit gisement près de Djukr-Djak, à la limite de la région des serpentines.

Le gîte de Kfarieh est le plus important, la roche est café au lait et renferme de nombreux coquillages. L'extraction au soxhlet par le tétrachlorure de carbone a exigé trois jours pour retirer 23,64 p. 100 de bitume. Le résidu en renferme encore 7,8 p. 100 qu'on ne peut extraire par ce solvant, soit un total de 33,9 p. 100. La roche d'imprégnation est une marne calcaire dolomitique :

| | |
|---|---|
| Silice | 28 p. 100 |
| Carbonate de magnésium | 2,9 p. 100 |
| Alumine, oxyde de fer | 3 p. 100 |

Un autre échantillon a donné au même dissolvant 20,99 p. 100 de bitume avec 8,6 p. 100 non extrait, soit 29,59 p. 100 de bitume total. Dans certaines crevasses le bitume s'est accumulé davantage ; l'analyse révèle jusqu'à 34,8 p. 100. Dans certains endroits, on est en présence de calcaire ne renfermant que peu de bitume malgré une teinte noire foncée. L'imprégnation diminue en direction nord ; par exemple, le calcaire de Milik ne contient plus que 6,93 p. 100 de bitume extrait au tétrachlorure de carbone, et 4,34 se trouvant encore dans la partie résiduelle d'extraction, soit un total de 11,6. Un autre échantillon n'a plus donné que 7,38 p. 100 de bitume.

Le calcaire bitumineux de Derkaha a donné à l'extraction 12, 32 et 10,7 p. 100 de bitume ; celui du Djebel Soulas n'en contient plus que 6,99 p. 100.

**1908.** — Cumberhatch (H. A.) [37] passe en revue les principaux gisements de bitume de Syrie et de Palestine sans donner d'analyses intéressantes.

**1912.** — Les roches bitumineuses de Makaren, dans la vallée du Yarmuk, ont été exploitées à cause de leur teneur assez élevée en matière organique : 18 à 20 p. 100 [38]. Ce gisement a été exploité, puis abandonné, repris pendant la guerre 1914-1918, et abandonné à nouveau. La roche était concassée à la main et placée dans un four d'un volume de 15 mètres cubes environ, qui consommait 10 à 12 tonnes de roche servant de combustible. On obtenait 500 à 600 kilos de goudron dont le poids spécifique variait de 0,850 à 0,950, et 1000 kilos d'eau

ammoniacale. Dans cette exploitation, 20 à 25 p. 100 de la matière organique était transformée en huile.

**1919.** — G. Zumoffen (S. J.) [39] cite, dans une étude sur les grès à lignite du Liban, les gisements de la région de Djezzin, de Hamana, etc... que nous retrouvons indiqués un peu plus loin dans son ouvrage si précis.

**1921.** — Toll [40] dans un remarquable article historique et bibliographique, signale les gisements connus à cette date avec les quelques analyses que nous avons déjà données. Nous y trouvons de plus, d'après Jacunski, l'analyse élémentaire des asphaltes d'Alexandrette.

| | |
|---|---|
| C | 77,18 |
| H | 9,07 |
| S | 9,40 |
| N | 2,10 |
| Matière minérale | 0,50 |

Il signale d'abord un suintement d'huile à Tchengen-Koï se trouvant à 18 kilomètres d'Alexandrette, dans la direction d'Arsous ; il passe en revue les gîtes du Nahr el Kebir (Kfarieh, etc...), de l'Hermon, de la vallée du Yarmuk.

Pour les lignites, il situe un gisement dans la région d'Alexandrette, à Suedia, au nord du Djebel Akra, un autre à côté de Saïda dans le Djebel Niha.

**1922.** — Marckwald (Ed.) [41] classe les asphaltes de la région en six groupes, en partant des plus pauvres en bitume. Il donne une série d'analyses de la partie minérale.

*a*) Groupe 1.

Calcaires dolomitiques : à 95-97,5 p. 100 (calculés en carbonate de calcium et de magnésium).

| | | |
|---|---|---|
| Silicate | 0,5 à 1 | p. 100 |
| Bitume | 1,2 à 3,81 | p. 100 |
| Oxydes | 0,1 | p. 100 |

*b*) Le deuxième groupe présente les teneurs moyennes suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Bitume | 9 | p. 100 |
| Soufre | 3 | p. 100 |

Pour la partie minérale :

| | | |
|---|---|---|
| Silicate | 0,3 | p. 100 |
| Oxydes | 0,3 | p. 100 |
| Carbonates | 88-89 | p. 100 |

*c*) Les 3e, 4e, 5e, 6e groupes, différant nettement par les points de fusion qui croissent de 30 à 100° C, présentent cependant les teneurs moyennes suivantes, peu différentes :

| | |
|---|---|
| Bitume | 10 p. 100 |
| Soufre | 2,8- 4 p. 100 |

Pour la partie minérale :

| | |
|---|---|
| Carbonates | 75,1-72 p. 100 |
| Silicates | 0,4- 0,6 p. 100 |

Ces analyses concernent les échantillons provenant des gisements déjà signalés précédemment par Konig-Hietzing.

Les quelques analyses présentant des teneurs élevées en bitume se rapportent à des échantillons prélevés dans des crevasses où s'est accumulé le bitume.

Dans la même année, le commandant Veyrier [42] s'est livré à quelques expériences rudimentaires à l'instigation de Jessé Roux, chef du Service des Etudes minières du Haut-Commissariat de Beyrouth.

Il a été secondé par M. Ghazaoui, chef du laboratoire des Mines du Liban qui a effectué de nombreux essais de distillation, tant pour les schistes que pour les calcaires bitumineux, mais nous ne trouvons pas trace de ce travail dans les périodiques habituels ; d'autre part, le hasard a voulu que nous héritions en 1928 d'une partie du matériel de ce laboratoire qui ne fonctionnait déjà plus.

Les mêmes services ont envoyé en 1921, à l'Institut du Pétrole de Strasbourg, deux échantillons de calcaire bitumineux qui furent analysés par M. Boisselet [43] spécialiste de la question (1), mais malheureusement les provenances ne lui ont pas été indiquées. Gascuel, ingénieur-géologue y a caractérisé des petites coquilles marines (globigérines).

Echantillon n° I :

| | p. 100 | Distillation pyrogénée de 100 g. de roche : | g. |
|---|---|---|---|
| Eau-humidité | 0,52 | | |
| S | 1,495 | Eau de distillation | 1,84 |
| P | 0,195 | Coke | 89,10 |
| Cendres | 81,90 | Huile brute | 5,90 |
| N | 0,44 | Matière volatile | 3,16 |

(1) Nous profitons de l'occasion qui nous est donnée ici pour le remercier des précieux renseignements techniques qu'il a bien voulu nous donner. Nos remerciements s'adressent aussi à MM. Maillard et Chrétien pour la sympathie qu'ils nous ont manifestée lors de notre visite.

Le commandant Veyrier a obtenu, par distillation de ces calcaires bitumineux, une huile fortement émulsionnée dont la partie privée d'eau, présentait les caractères suivants :

| | |
|---|---|
| Densité à 15° C ..... | 0,997 |
| Point d'inflammabilité ..... | 54 |
| Point de combustibilité ..... | 90 |

La distillation fractionnée a donné les pourcentages suivants :

| | |
|---|---|
| En dessous de 150° ..... | 3 p. 100 |
| De 150 à 300° ..... | 53 p. 100 |
| De 300 à 360° ..... | 28 p. 100 |
| Au-dessus de 360° ..... | 16 p. 100 |

Ce travail a été entrepris en vue de la fabrication de la chaux ; l'auteur a montré que 5 p. 100 d'huile était le rendement minimum pour qu'un calcaire bitumineux puisse être transformé en chaux sans apport d'autre combustible. Ce problème paraît être intéressant et mérite d'être étudié plus à fond.

**1923.** — Boisselet reçoit de Syrie un échantillon d'huile brute [44] sans indication précise de la nature et du gisement dont il provient. L'addition d'eau sépare cette huile en deux couches : huile légère, de densité à 15°C : 0,997, et huile lourde de densité à 15°C... 1,0149.

*Huile légère :* distillation A. S. T. M.

1re fraction < 150° : 2,8 p. 100 orange,
2e fraction 150-300° : 54 p. 100 brun clair,
3e fraction 300-340° : 30 p. 100 brun foncé.
Distillat total... : 86,8 p. 100.
Résidu et pertes : 13,2 p. 100.

*Huile lourde :* distillation A. S. T. M.

1re fraction < 150° : 2,5 p. 100 jaune,
2e fraction 150-300° : 58 p. 100 brun clair,
3e fraction 300-345° : 25,5 p. 100 brun foncé.
Distillat total... : 86 p. 100.
Résidu et pertes : 14 p. 100.

Laissant de côté les travaux de Brawer (A.) [45], rédigés en hébreu et concernant spécialement la Palestine, nous arrivons aux principaux ouvrages traitant de ces questions. Nous nous limiterons aux deux dernières éditions de Marcusson et de Abraham.

Marcusson [46] signale les analyses élémentaires de plusieurs échantillons d'asphalite de Hasbaya :

| C | H | S | O | N |
|---|---|---|---|---|
| 80,5 | 9,1 | 10,1 | — | 0,4 |
| 80,9 | 10,4 | 8,5 | — | 0,2 |
| 84 | 9,2 | 6,1 | — | 0,1 |

Abraham (H.) [47] dans son ouvrage, reproduit une carte où il situe les principaux gisements d'asphalte et reprend les gîtes cités par les auteurs précédents. Il indique que l'asphaltite de Hasbaya fond à 275° F. et contient 27 p. 100 de carbone fixe. On retrouve l'analyse élémentaire suivante, différente de celle de Marcusson :

| | |
|---|---|
| C | 77,18 p. 100 |
| H | 9,07 p. 100 |
| S | 0,40 p. 100 |
| N | 2,10 p. 100 |
| Matières minérales | 0,50 |

Fischer [48] a groupé toutes les propriétés physiques des principaux types d'asphaltite ; nous trouvons pour l'asphaltite de Hasbaya, sous la dénomination de « Syricher asphalt » :

| | |
|---|---|
| Point de fusion (méth. Kr. u. S) | 140°C |
| Point de goutte (Ubbelohde) | 145°C |
| Masse spécifique 15°C | 1,10 |
| Teneur en bitume | 99-91 |
| Teneur en soufre (bitume) | 6,1 à 10,1 |
| Matière minérale | 1 à 9 p. 100 |

Solubilité du bitume (0 g.,5 de substance dissoute dans 10 cm³ de solvant à environ 18° après 24 heures).

| | |
|---|---|
| Ether de pétrole | peu soluble |
| Alcool isoamylique | à peu près insoluble |
| Acétone | à peu près insoluble |
| Nitro-benzène | partiellement soluble |
| Aniline | à peu près insoluble |
| Alcool benzylique | partiellement soluble |

Les publications de Cantalupo [49] et Aubert de la Rue (E.) [50] ne se rapportent pas directement à notre question. Nous signalerons cependant les travaux de Picard [51] sur le nord de la Palestine, où il est donné quelques analyses chimiques des roches bitumineuses de la région de Makaren. La teneur en matière organique de ces roches confirme celle donnée par Toll.

Nous terminerons par les nombreuses publications géologiques de Dubertret (L.) [52]. Parmi celles-ci, échelonnées de 1929 à 1935, nous retiendrons simplement celles relatives aux gîtes du Djebel Bichri, dont les plus importantes se trouvent à Aboukir, et particulièrement dans la vallée appelée Ouadi Kir ou Vallée du Bitume. A une vingtaine de kilomètres à l'est se trouve le Dôme de Chaffa où les affleurements bitumineux sont moins importants.

Le bitume du Djebel Bichri imprègne des grès et semble bien être un résidu de pétrole. En Djezireh, l'auteur signale des calcaires bitumineux situés sur le versant nord du Djebel Sindjar irakien, entre Jaffaria et Riran. La roche est grise à la cassure, et répand une odeur d'huile.

En résumé, les travaux chimiques concernant les roches bitumineuses du Levant sont peu nombreux et dispersés.

Nous nous sommes proposé de les compléter, et de donner sur ces roches des renseignements assez précis pour servir de base à des projets d'utilisation.

PREMIÈRE PARTIE.

# Nature et propriétés des Roches bitumineuses et Pétroles des Pays sous mandat français.

1. Roches à matière organique sensiblement insoluble dans les solvants organiques.
2. Lignites.
3. Roches à matière organique soluble dans les solvants organiques (Roches asphaltiques).
4. Pétroles.

CHAPITRE I.

## Constituants et propriétés des roches bitumineuses à matière organique sensiblement insoluble dans les solvants organiques habituels.

De telles roches bitumineuses calcaires se rencontrent suivant la ligne, déjà signalée par LARTET, partant d'Egypte, sur laquelle se trouvent les gisements de :

Srifa
Hasbaya
Doumar
Kaldoun
Makaren.

D'autres, siliceuses, se rencontrent à :

Sahel Alma
Hakel
Kfar Sélouane.

Les roches de la première catégorie sont fortement phosphatées ; quant aux autres, ce sont des marnes feuilletées, friables, à forte teneur en pyrite (calcschistes ou schistes bitumineux).

Nous avons trouvé dans les échantillons de Kfar-Sélouane, des empreintes noir de carbone, provenant de débris de végétaux, fougères et autres plantes que nous n'avons pas identifiées.

Dans les schistes de Hakel et de Sahel Alma, comme dans la plupart des schistes bitumineux, on rencontre des débris de poissons ou des coquilles de mollusques indiquant une origine animale.

Les échantillons provenant de la région de Kaldoun ont une structure schisteuse, mais la matière organique résulte essen-

tiellement d'un processus de transformation ayant pour terme un lignite plutôt qu'un bitume, comme semble l'indiquer la proportion de produits humiques que nous avons pu isoler. Nous ignorons l'origine de cette matière. Nous rappellerons à cette occasion les études magistrales de MM. Bernard, Renault et C. Eg. Bertrand sur la formation des schistes torbanites, et sur la composition des charbons. Ces auteurs ont montré que les charbons boghead, ou torbanites, étaient formés surtout par des algues gélatineuses microscopiques ; ils ont montré également que les cannels-coals, donnant des huiles semblables à celles des schistes, étaient formés en grande partie par des spores de fougères et des grains de pollen.

L'insolubilité de la matière organique, des roches étudiées dans ce chapitre, dans les solvants usuels, nous a semblé un caractère assez important pour en former un groupe à part, distinct de celui des calcaires bitumineux dont la matière organique est complètement soluble dans les solvants.

# ANALYSE IMMEDIATE.

Cette analyse sert généralement à apprécier la valeur d'une roche bitumineuse. Très souvent les auteurs préconisent un essai, calqué sur celui que l'on a l'habitude de faire sur les charbons, qui consiste à déterminer les proportions :

d'eau de carrière et d'humidité,

de matière volatiles (déduction faite du gaz carbonique provenant de la décomposition des carbonates) et de carbone fixe.

de cendres et de soufre.

Nous avons préféré étudier séparément la partie minérale et la partie organique dans un but purement chimique.

1. ***Dosage de l'eau de carrière et de l'humidité.*** — Généralement, on se contente de maintenir les produits, finement pulvérisés, à l'étuve entre 100 et 110°C jusqu'à poids constant, ce qui exige environ trois heures. Cette méthode, si elle est générale, peut donner des résultats inexacts quand on a affaire à des produits titrant plus de 50 p. 100 d'eau. Vers la fin du séchage on remarque une augmentation de poids qui peut s'expliquer par une oxydation.

Il peut aussi se produire un dégagement de gaz carbonique avant 100° ; nous avons pu observer ce fait sur un échantillon de schiste de Kfar Sélouane que nous avons soumis à l'action de la chaleur et dont nous avons fait barboter les gaz de décomposition dans de l'eau de baryte, au moyen d'une légère aspiration, en ayant soin de ne faire arriver que de l'air privé de gaz carbonique par une colonne à potasse. En élevant progressivement la température, nous avons observé que le trouble se produit dans l'eau de baryte, vers 75°C.

Fischer, dans son manuel sur les essais des combustibles, préconise une étuve en cuivre (15 cm. $\times$ 10) où l'on fait arriver du gaz carbonique.

Langbein [53] recommande une étuve à double parois contenant entre chacune d'elles, du toluène, qui se condense dans

un réfrigérant à reflux et maintient la température entre 105 et 106°C.

La méthode de Marcusson consiste à chauffer dans un ballon le combustible avec un liquide volatil dans lequel l'eau est rigoureusement insoluble. Le liquide ajouté distille en entraînant l'eau, et se rassemble avec elle, dans une éprouvette graduée où se produit leur séparation. Le xylène est le liquide recommandé par l'auteur.

Depuis, de nombreuses méthodes ont été préconisées, ne différant de la précédente que par le dispositif et le solvant utilisés. Le dispositif de Dean et Starke, utilisant le toluène, a prévalu et est employé par les normes A.S.T.M.

W. Lepper [54] propose le tétrachlorure de carbone ; l'eau entraînée est absorbée par une solution d'acide phosphorique ou par de la glycérine et on lit l'augmentation de volume.

Plus simplement, on peut recourir au pouvoir déshydratant de l'anhydride phosphorique placé dans un dessiccateur, en présence du schiste à sécher, avec chauffage ou non et, avec ou non, un courant de gaz inerte.

Les résultats suivants, obtenus par Carlo Padovani [55] sur un lignite noir de Ribolla donnent une idée de la concordance de ces différentes méthodes :

Etuve de Fischer : 12,16 p. 100 d'eau après 3-4 heures,
Etuve de Langbein : 12,21 p. 100 d'eau après 2-3 heures,
Cloche à anhydride phosphorique : 12,18 p. 100 d'eau après-3-5 jours.

Nous avons déterminé l'humidité de certains échantillons par plusieurs méthodes pour être plus certain de nos chiffres.

Sur des échantillons finement pulvérisés, passant au tamis de 100 mailles au centimètre carré, nous avons obtenu les résultats suivants :

| *Echantillon de Kfar Sélouane.* | | Nombre d'essais |
|---|---|---|
| Etuve ordinaire 100-110° | 5,39 p. 100 ap. 3 h. | 3 |
| Méthode au xylène | 5,33 p. 100 ap. 30 m. | 3 |
| Cloche à anhydride phosphorique | 5,35 p. 100 ap. 6 jours | 3 |

| *Echantillon de lignite de Blousa.* | | Nombre d'essais |
|---|---|---|
| Etuve ordinaire 100-110° | 5,79 p. 100 ap. 3 h. | 3 |
| Méthode au xylène | 5,72 p. 100 ap. 30 m. | 3 |
| Cloche à anhydride phosphorique | 5,73 p. 100 ap. 6 jours | 3 |

Ces différentes méthodes donnent donc des résultats suffisamment concordants ; mais, si la déshydratation par l'anhydride phosphorique est plus simple, elle est beaucoup plus longue. La déshydratation, rapide au début, devient très lente en fin d'opération. En effet, un échantillon de lignite de la région de Blousa, finement pulvérisé et passant au tamis de 100 mailles au centimètre carré, nous a donné une humidité de 3,519 pour cent après un jour de contact, 4,364 après deux jours, tandis qu'à partir du quatrième jour, la perte d'eau ne se comptait que par centigrammes, et devenait nulle, au bout du sixième jour.

A notre avis, la méthode à l'étuve reste la plus pratique à condition de vérifier auparavant, par l'essai à la baryte, indiqué précédemment, que l'échantillon analysé ne subit aucune décomposition.

Quant à la méthode d'entraînement de l'eau par distillation avec un liquide non miscible à l'eau, elle est très pratique, mais nous avons rencontré cependant quelques difficultés dans l'application : il est difficile en effet d'obtenir une séparation parfaite de l'eau et du liquide employé ; il subsiste toujours une légère émulsion très ténue. Même dans certains cas, après un repos de 48 heures et si la séparation se fait bien, de fines goutelettes d'eau se fixent sur les parois de l'éprouvette.

C'est pour obvier à ces difficultés que l'on a proposé plusieurs moyens d'absorber l'eau : par la glycérine ou l'acide phosphorique, comme nous l'avons indiqué. Dans nos essais, nous avons utilisé avec succès, pour détacher les gouttelettes d'eau adhérant aux parois, l'agitation avec du mercure pur et sec, suivie d'une centrifugation énergique.

*Le dispositif que nous avons employé est celui de* Dean Stark, *que nous avons légèrement modifié de façon que le fonctionnement soit continu* (fig. 1).

A l'extrémité du tube récepteur, nous avons soudé une clef que nous avons reliée, par un joint de caoutchouc, au ballon générateur contenant le produit à analyser et le liquide choisi au moyen d'un tube de verre de petit diamètre portant lui-même une autre clef le plus près possible du ballon.

Nous opérons différemment selon que l'eau à doser est en petite quantité ou non.

a) *S'il s'agit d'une teneur en eau supérieure à 2 pour cent,* nous opérons comme suit :

L'appareil rigoureusement sec reçoit 10 grammes de substance et 60 $cm^3$ de tétrachloréthane. On chauffe régulièrement ; le liquide et l'eau entraînée se rassemblent, après condensation, dans le récepteur où l'eau vient flotter à la surface. On fait en sorte, par le jeu des robinets, que la colonne d'eau oscille sans jamais arriver au niveau de l'ouverture du tube latéral. Après 30 minutes environ, la colonnne de tétrachloréthane est sensiblement claire et l'opération terminée. Après refroidissement et repos, on lit le volume correspondant à la colonne d'eau et on exprime le résultat en poids d'eau à 15°C. Le léger louche persistant entraîne une erreur insignifiante, si le volume d'eau lu est suffisamment important, 2 centimètres cubes par exemple.

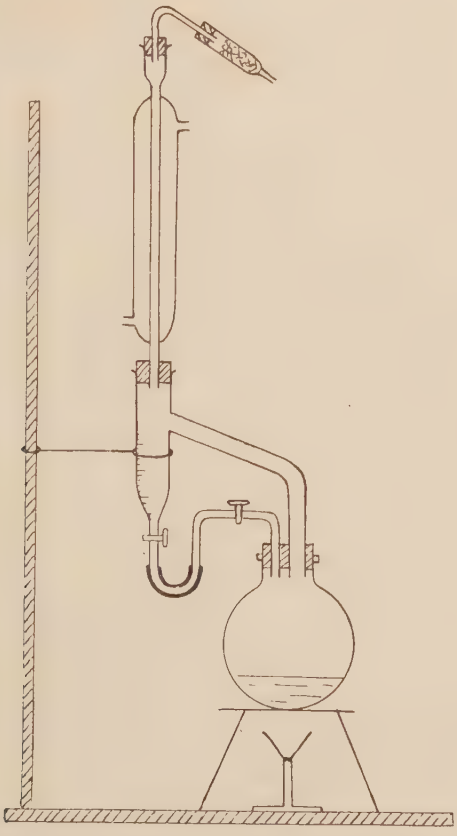


FIGURE 1.

b) *Si la quantité d'eau à doser est faible,* on pourrait opérer comme précédemment à condition d'augmenter assez la prise d'essai, mais on s'exposerait à une élimination incomplète.

Nous préférons employer la méthode suivante : nous substituons le xylène au tétrachloréthane ; et par suite, le tube récepteur ne doit plus être relié au ballon générateur car l'eau se rassemble à sa partie inférieure. Il y a avantage à mener l'opération le plus rapidement possible, de cette façon, l'eau se trouve en grosses gouttelettes et la séparation est rendue plus facile. L'opération est conduite de manière que le xylène revienne dans le ballon tout en laissant les vapeurs circuler librement, elle est terminée quand la partie supérieure de la colonne de xylène est sensiblement claire.

Après refroidissement, on fait passer l'eau dans un tube gradué et conique de centrifugeuse ; la partie claire du solvant est éliminée à la pipette. A ce moment on ajoute quelques gouttes de mercure et après quelques mouvements de rotation pour détacher les gouttelettes d'eau fixées sur les parois du tube, on fait passer le tout dans le tube centrifugeur. Après une ou deux opérations de rinçage avec du xylène neuf et du mercure, le tube récepteur est complètement débarrassé de l'eau qu'il contenait. Après centrifugation, on lit le volume d'eau.

Cette détermination de l'humidité évite toute oxydation et l'atmosphère du ballon étant continuellement neutre, si la roche bitumineuse humide contient des produits humiques, ceux-ci ne sont pas décomposés. En effet, si une température de 80° suffit, d'après Eller [56], pour décomposer les produits humiques, cette décomposition ne se produit qu'en présence d'air. Cette méthode permet de choisir, le plus généralement, un liquide dont le point d'ébullition est en dessous de la température de décomposition des substances à analyser.

2. ***Cendres. Matières volatiles.*** — Sans entrer dans trop de détails concernant la description de ces méthodes analytiques, nous en rappellerons cependant les principes et signalerons surtout les précautions à prendre pour obtenir des résultats corrects, car les résultats peuvent varier dans de très larges limites selon le mode opératoire suivi [57].

a) *Cendres.* — Deux à trois grammes de schiste pulvérisé sont introduits dans un creuset fermé, puis chauffé doucement d'abord, amené ensuite et maintenu au rouge naissant au con-

tact de l'air jusqu'à combustion complète. On vérifie l'absence de produits combustibles dans les cendres, en ajoutant un peu d'alcool qui provoque une séparation caractéristique des particules charbonneuses, s'il en reste.

Il faut éviter de chauffer trop fortement et trop longtemps, sinon on risquerait de chasser l'acide carbonique des carbonates contenus dans les cendres, et l'on obtiendrait un résultat trop faible. Il pourrait se produire encore différentes autres réactions entre les constituants de la cendre, telles que réduction des sulfates, déplacement du chlore par la silice, etc... L'emploi de la bombe n'est donc pas à recommander.

Voici quelques exemples :

Langbein [58] a trouvé :

Au creuset : 14,37 p. 100 de cendres, à la bombe : 10,58 p. 100.
Au creuset : 8,31 p. 100 de cendres, à la bombe 5,27 p. 100.

Par ailleurs, Graefe [59] a trouvé :

Au creuset : 7,18 p. 100 de cendres, à la bombe : 5,12 p. 100.

La proportion de cendres formées à partir d'un même schiste, varie donc beaucoup avec la température et la durée de chauffe.

b) *Matières volatiles.* — Suivant la méthode de Muck, le creuset contenant 1 à 2 grammes de substance, est placé à 3 centimètres de l'ouverture d'un bec Bunsen et on chauffe jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de flamme entre le couvercle et les bords du creuset.

Suivant la méthode de Halphen et Guillard, environ 5 grammes de matières sont placés dans un creuset, celui-ci introduit dans la flamme d'un Bunsen qui doit l'envelopper entièrement et mesure une hauteur d'environ 10 centimètres. On chauffe tant que les gaz dégagés brûlent avec une flamme éclairante.

Laissant de côté la méthode au four électrique (four Chopin) nous avons utilisé la méthode suivante qui est une combinaison des deux précédentes :

Deux à trois grammes de combustibles sont placés dans un creuset de platine muni de son couvercle et reposant sur un triangle de platine. Ses dimensions sont sensiblement celles préconisées par Muck. Ce creuset est placé à trois centimètres d'un bec Bunsen dont la flamme l'enveloppe complètement et mesure environ 18 centimètres. Sur le couvercle, on dispose une rondelle d'amiante de 3 millimètres d'épaisseur, sur la-

quelle vient reposer l'extrémité d'une tige de fer pesant exactement 60 grammes. On chauffe encore 3 minutes après la disparition de toute flamme éclairante entre le couvercle et le bord du creuset. L'empirisme de ces méthodes indique suffisamment l'incertitude qui règne encore dans ce domaine analytique.

3. ***Silice.*** — Pour séparer la silice soluble du quartz, nous avons suivi le mode opératoire recommandé par LUNGE et MILLBERG et mentionné par TREADWELL [60], en ayant soin de ne pas opérer sur une substance trop finement pulvérisée.

Pour la détermination de la silice totale, nous avons tenu compte des recommandations de JOUNIAUX [61], et opérons comme suit :

3 grammes de roche bitumineuse séchée à 100-105° et finement pulvérisée, sont mélangés intimement avec environ 10 grammes du mélange eutectique : carbonate de potassium et de sodium, préconisé par NIGGLI [62], dans lequel nous ajoutons un peu de nitrate de potassium ou de sodium pour faciliter l'élimination de la matière organique. Le tout est introduit dans un creuset de platine que l'on chauffe d'abord lentement pour éviter les projections que pourrait occasionner un départ trop rapide de l'eau d'hydratation ; puis on amène à fusion tranquille, que l'on maintient environ 20 minutes.

Les silicates insolubles sont alors quantitativement décomposés selon la formule suivante où M désigne un métal monovalent :

$$SiO_3M_2 + CO_3\,Na_2 = CO_3M_2 + SiO_3Na_2$$

Le creuset retiré du feu est incliné, comme le recommande HILLEBRAND, dans tous les sens, de manière à étaler la masse se solidifiant en croûte mince. Elle se détache presque complètement par suite de la contraction, au cours du refroidissement : ce qui reste attaché aux parois du creuset offre une surface d'attaque plus grande à l'acide chlorhydrique, que l'on ajoute progressivement et par petites quantités.

La solution est filtrée et le filtrat évaporé. C'est ici le point délicat de la méthode. Très souvent, les auteurs recommandaient d'insolubiliser la silice par plusieurs évaporations chlorhydriques successives, d'autres préconisaient de porter à 180° le résidu de la première évaporation. GILBERT a montré que ce résidu repris par l'eau, laissait plus de silice dans la solution que lorsque l'évaporation était faite à 100°. Le mode opératoire de LASSIEUR [63] que nous avons suivi, l'insolubilise presque totalement :

La solution chlorhydrique est évaporée à siccité au bain-marie. Le résidu est maintenu à l'étuve à 105°-110° jusqu'à disparition totale d'acide chlorhydrique ; entre temps, la masse séchée est pulvérisée avec un agitateur de verre. Cette dessication fondamentale exige environ 3 heures. La masse froide est reprise par quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré ; après 10 minutes environ, on dilue, filtre, calcine et pèse. Dans le filtrat, on dose les autres constituants minéraux.

Ce procédé de transformation de la silice gélatineuse en silice cristallisée insoluble donne de bons résultats ; cependant l'élimination de l'acide chlorhydrique à 105°-110° est difficile. Ce fait porte à penser que l'acide forme avec la silice une combinaison instable dissociée lentement à 105°-110°.

Les recherches magnéto-chimiques de Pascal [64] ont très nettement montré que le gel de silice se comportait comme un simple mélange de silice anhydre et d'eau. La réaction de décomposition doit donc s'écrire [65] :

$$SiO_3\,Na_2 + 2\,HCl + nH_2O = 2\,Na\,Cl + SiO_2 + (n + 1)\,H_2O$$

Tous les résultats analytiques qui suivent sont rapportés à la roche brute ayant séjourné (sauf indication contraire) pendant plusieurs mois au laboratoire où elle a perdu son « eau de carrière ».

## Gisement de Kaldoun.

Le petit village de Kaldoun est situé à environ soixante cinq kilomètres de Damas, à proximité de la route : Damas-Homs, à mi-chemin entre Kouteifé et Nebeck. La plupart des maisons sont bâties avec des schistes que les habitants trouvent à même la petite colline sur laquelle le village est construit.

Le gisement de calschistes nous a paru assez important, il s'étend au sud-ouest du village qui semble en être la limite, comme l'indique l'absence d'indice bitumeux des roches provenant d'un puits foré par les services des Travaux publics de l'Etat de Syrie.

La roche bitumineuse n'est pas apparente et peut très bien passer inaperçue. Elle est noire à la cassure et présente une infinité de petits cristaux brillants. Elle est compacte, à grains fins et serrés, et se clive très facilement sous le pic, comme nous avons pu nous en rendre compte en 1934, lors de notre passage

dans la région. Très rapidement, cette roche perd sa couleur noire sous l'effet des rayons solaires et prend une teinte bleutée.

Ce gisement, à notre connaissance, n'a pas encore été signalé. Il est le seul que nous ayons rencontré où la roche bitumineuse est noire, avec une matière organique insoluble dans les solvants.

La roche est une marne schisteuse. Des échantillons d'environ cinq kilos, ont été prélevés un peu partout et rassemblés de façon à avoir presque cent kilos de roches. Nous nous sommes efforcé d'obtenir plusieurs échantillons moyens, amenés en morceaux de la grosseur du poing, que nous avons pulvérisés. Nous avons effectué plusieurs déterminations sur trois échantillons différents, qui nous ont donné les résultats moyens suivants :

*Densité :* 2,274.

*Eau et humidité.* — L'humidité de carrière qui n'a pas été déterminée, est d'ailleurs sans intérêt pratique pour cette variété. Nous avons utilisé la méthode par entraînement de l'eau par le xylène saturé d'eau :

Trouvé pour cent..... 1,07

*Silice totale :*

Trouvé pour cent..... 14,85

*Calcium exprimé en carbonate anhydre :*

Trouvé pour cent..... 69,3

*Pertes au feu :*

Trouvé pour cent ..... 27,93

*Cendres.* — 71 pour cent de cendres, qui sont bien blanches, indiquant par là une absence presque totale de fer. Elles sont très peu phosphatées.

## Gisement de Hasbaya.

Le gisement se trouve près d'une des sources du Jourdain. Des galeries y sont creusées, destinées à l'extraction de l'asphaltite dont il sera parlé plus loin. Lartet signale déjà que les puits servant à l'extraction de l'asphaltite étaient creusés dans une roche bitumineuse ressemblant à celle du Nebi Musa. Nous avons pu remarquer d'anciens puits abandonnés, situés de part et d'autre d'un petit ravin se trouvant à gauche de la

route menant à Hasbaya et un peu avant de traverser le pont. A l'extrémité nord de ce petit ravin semble cesser l'imprégnation bitumineuse ; on y remarque une séparation assez nette, ce qui ne veut pas dire qu'en profondeur il en est ainsi.

Lors de notre passage, le concessionnaire forait un puits, sous la direction d'un ingénieur venu d'Egypte. Ce puits se trouve à proximité des anciens puits abandonnés. Nous rapportons que Dubertret a attaché une importance particulière au fait qu'il a visité un puits de forage pour asphaltite où la roche était stérile. Nous aurions aimé voir une analyse à l'appui, car une roche peut très facilement passer pour stérile à l'œil et être reconnue bitumineuse à l'analyse. C'est le cas des schistes à poissons de Hakel.

La roche bitumineuse de Hasbaya est gris brun, c'est un calcaire à cassure conchoïdale. L'asphaltite s'est déposé dans cette roche et en a occupé jusqu'aux petites fissures. Nous avons des échantillons où les fissures très fines sont garnies d'asphaltite pur, ce qui leur donne un aspect très particulier.

D'autres échantillons présentent sur une face une petite couche de carbonate de calcium cristallisé. Très souvent, cette calcite se rencontre aussi faisant corps avec la masse et occupant les fissures.

Nous trouvons étonnant que tous les auteurs ne fassent aucune distinction d'origine entre l'asphaltite d'une part et la roche bitumineuse, d'autre part. Cette dernière a été vraisemblablement formée à une certaine époque par les matières minérales et organiques que l'on y trouve actuellement, plus ou moins modifiées, tandis que l'asphalte, d'origine pétrolifère, a été vraisemblablement véhiculé par les eaux et s'est accumulé dans les fissures où s'est produite la séparation des asphaltènes.

Les échantillons de roche bitumineuse que nous avons analysés proviennent de la partie de la mine touchant le petit filon d'asphaltite pur.

*Densité :* 1,836.

*Humidité.* — Cette détermination a porté sur des échantillons déposés au laboratoire depuis six mois et a été effectuée par entraînement de l'eau par le xylène.

| | | |
|---|---|---|
| *Cendres* | 73 | p. 100 |
| *Matières volatiles et coke* | 25,58 | p. 100 |
| *Carbonate de calcium* | 75,3 | p. 100 |
| *Silice* | 1,8 | p. 100 |

On a pu caractériser dans les cendres blanches les cations : Fe, Al, Ca, et les anions $SO_4$, $PO_4$, Cl.

Le Dr Anderson a signalé la présence de 0,88 pour cent de carbonate de manganèse, mais malgré tous nos efforts nous ne sommes pas arrivé à déterminer la présence de cet élément. Par contre, nous avons pu caractériser le fer et l'acide phosphorique à raison d'environ 2 pour cent.

Il est vrai qu'au cours des opérations analytiques on remarque une très légère coloration rose qui a pu être regardée comme caractéristique du manganèse, comme il est indiqué par Treadwel [66]. Mais nous pensons plutôt que cette coloration rose est dûe à la décomposition d'un complexe ferrique, d'acide pyrophosphorique par exemple, prenant naissance au cours de la calcination. Ce qui nous fait penser cela c'est que le fer est dissimulé à certains de ses réactifs habituels. L'ammoniaque, ajouté dans une solution chlorhydrique obtenue à chaud par action de l'acide sur la roche, ne produit pas, en effet, le précipité rouille caractéristique d'hydroxyde, mais un précipité blanc, alors que dans la même solution, le ferrocyanure de potassium donne une coloration bleue qui devient très rapidement verte.

## Gisement de Doumar.

Le gisement se trouve près de Doumar à quelques kilomètres de Damas, exactement à Daher-Masrieh, presque dans les carrières de la Cimenterie Nationale de Damas.

On remarque des bandes bitumineuses inclinées, alternant avec du calcaire stérile. Un peu plus loin, dans un abrupt, le calcaire est stérile sur une hauteur de cinq mètres environ et devient bitumineux à l'affleurement du sol.

Cette roche bitumineuse est gris brun, à cassure conchoïdale. Sous l'action de la chaleur, elle dégage une odeur sulfureuse, bitumineuse, et laisse un résidu blanc dans lequel on a pu caractériser les anions $CO_3$, S, $SO_4$, $PO_4$ et les cations : Ca, Al, Fe, Mg.

Résultats moyens :

| | | |
|---|---|---|
| Humidité (sur anhy. phosph.) | 3,87 | p. 100 |
| Silice | 3,35 à 7,55 | p. 100 |
| Carbonate de calcium | 1,48 | — |
| Alumine | 73,2 à 78,5 | p. 100 |
| Oxyde de fer | 0,97 | — |
| Magnésie | 0,92 | — |

Cette roche bitumineuse présente les mêmes caractères que celle de Hasbaya. Le fer s'y trouve certainement à l'état de complexe, peut-être phosphaté. Traitée à froid par l'ammoniaque, la roche abandonne une certaine quantité de produits et la solution devient jaune. Celle-ci, évaporée, laisse un résidu blanchâtre de phosphates qui devient rouge orangé, noircit et laisse percevoir une odeur particulière, due à la décomposition de matières organiques solubilisées.

## Gisement de Srifa.

Srifa est un petit village situé à environ trente-cinq kilomètres à l'est de Sour (Tyr). Il est perché sur une colline ; la piste d'accès, passant au pied du Kalâat Maroun, est presque impraticable à une automobile.

C'est sur un petit mamelon se trouvant sur le versant en direction de Dar-Daghia, que se trouve le gisement bitumeux. La roche est semblable à celle de Hasbaya et des environs de Damas, c'est un calcaire poreux gris brun.

Ce gisement a déjà attiré l'attention du financier libanais Ayass qui, pressenti par Hajj-Ali Effendi Zein, fit creuser trois trous de 5 à 6 mètres de profondeur. La guerre 1914-18 vint tout arrêter, et depuis, le projet a été abandonné. C'est dans ces trous que nous avons prélevé nos échantillons.

L'analyse nous a donné les résultats suivants :

*Humidité de carrière :* 11,2 p. 100.

| | |
|---|---|
| Humidité à 100°C | 3,95 p. 100 |
| Matières volatiles | 12,38 p. 100 |
| Carbone fixe par différence | 15,76 p. 100 |
| Cendres | 67,91 p. 100 |
| Silice | 0,9 à 3 p. 100 |
| Calcium (exprimé en $CO_3$ Ca) | 62,4 — |
| Phosphates ($P_2$ $O_5$) | 0,595 — |

## Gisement de Makaren.

Le gisement est situé dans la région de Deraa à proximité de la frontière de Transjordanie. Les entreprises industrielles se sont succédées sans jamais donner de très bons résultats. Une première expérience en 1912 dut être abandonnée en 1914. Dans une deuxième, on traitait une roche bitumineuse,

ayant une teneur en matière organique variant de 18 à 20 p. 100, donnant environ 4,5 p. 100 d'une huile dont le poids spécifique allait de 0,850 à 0,950, et de l'eau ammoniacale.

Cette teneur en matière organique a été confirmée par Picard dans ses travaux géologiques bien connus, sur la Palestine.

La roche est un calcaire poreux semblable aux précédents. Les échantillons de surface, que nous avons pu nous procurer grâce à l'amabilité de M. Belo de la Société D.H.P., proviennent des parties avoisinantes de la voie ferrée traversant cette région. Il s'agit là d'échantillons très pauvres, ne ressemblant en rien à ceux dont il est question dans la communication de Toll.

Le rendement en goudron de ces derniers est très faible. Cela tient vraisemblablement à ce qu'ils ont été traités par distillation sèche, comme semble d'ailleurs l'indiquer la faible densité de l'huile obtenue.

Par comparaison avec les distillations effectuées sur des roches semblables, on pourrait vraisemblablement atteindre un rendement en goudron d'au moins 10 p. 100. Ce chiffre est évidemment beaucoup plus élevé que ceux donnés par le géologue Vautrin, à la suite de distillations sommaires dont le rendement variait de 2 à 6 p. 100. L'importance de ce gisement mérite que nous revenions plus tard sur cette question.

La roche que nous avons analysée présente les caractères suivants :

| | |
|---|---|
| Humidité à 100°C | 4,52 |
| Matières volatiles | 9,85 |
| Carbone fixe | 6,35 |
| Cendres | 79,28 |
| Silice | 9, |
| Carbonate de calcium | 66,15 |

### Gisement de Kfar-Sélouane.

Le gisement se trouve à droite de la piste reliant Kfar-Sélouane à la route allant de Choueir à Zahlé. Il semble bien qu'il s'agisse là du dysodils de Zumoffen et que l'on trouve à Melili près de Syracuse, à Steishen près de Linz, et aux environs de Dusseldorff.

Cette roche bitumineuse se trouve dans les grès quartzeux à lignite.

Elle se présente en un amas de feuillets très minces, légèrement adhérents entre eux ; sa couleur est gris jaune, ou brune. Elle est tendre et flexible, brûle avec une flamme fuligineuse en dégageant une odeur fétide d'où le nom de « Stercus diaboli » qu'on lui a donné. On y remarque des empreintes de végétaux : feuilles de fougères, etc... que nous n'avons pas identifiés. D'autres empreintes sembleraient être d'origine animale. Entre les feuillets, on peut distinguer par endroits de petits cristaux de gypse, disposés en rosace.

Ce gisement a été exploité par les Allemands durant la dernière guerre ; un officier surveillait les travaux. Un petit four a été construit sur place : la roche servait de combustible et l'eau nécessaire à la réfrigération se trouvait à proximité. Une maison d'habitation pour le personnel a même été construite. Le goudron recueilli était expédié à Beyrouth. Un peu avant l'évacuation des troupes, des officiers sont venus faire sauter l'installation.

Nous avons pu encore remarquer les ruines de cette exploitation des plus sommaires. Un habitant de Kfar-Sélouane ayant travaillé à l'extraction de la roche en avait gardé chez lui environ cinquante kilos qu'il a bien voulu nous donner. L'étude que nous en avons faite ne correspond donc pas à des échantillons de surface :

| | |
|---|---|
| Humidité (tétrachloréthane) ..... | 5,39 p. 100 |
| Matières volatiles ..... | 3,46 p. 100 |
| Carbone fixe ..... | 39,25 p. 100 |
| Cendres ..... | 51,90 p. 100 |
| | 100,00 |

Les cendres sont riches en oxyde de fer provenant de pyrite. Le dosage de la silice a donné les résultats suivants :

| | |
|---|---|
| Quartz libre ..... | 3,5 p. 100 |
| Silice combinée ..... | 30,5 p. 100 |

Nous avons eu l'occasion d'étudier des échantillons semblables, que nous a procuré le Docteur Dabbagi de Beyrouth, mais dont nous ne connaissons pas la provenance.

Toutefois, d'après la nature de la roche, nous pouvons situer le gisement dans les grès à lignite du Liban, vraisemblablement dans le district de Djezzin.

Les échantillons gris jaune se présentent sous forme d'un amas de feuillets flexibles et légèrement adhérents entre eux, dans lesquels on observe de nombreuses empreintes d'origine

végétale, surtout de feuilles de fougères. On y remarque également de très petits cristaux de marcassite libre, disséminés de façon uniforme dans toute la masse :

| | |
|---|---|
| Silice totale | 44,65 p. 100 |
| Quartz libre | 4,15 p. 100 |
| Humidité ($P_2 O_5$) | 6,49 |
| Perte au feu | 19,36 |
| Cendres | 74,15 |

### Gisements de Hakel et de Sahel Alma.

Hakel, situé à environ quinze kilomètres de Djebail, l'ancienne Byblos, sur la route d'Amchite à Maifouk, est connu depuis très longtemps pour son gisement de schistes à poissons. Le chroniqueur Joinville rapporte que déjà en 1248, on apporta au roi St-Louis une pierre renfermant des poissons fossiles où ni yeux, ni arête ne manquaient [67]. Les fossiles y sont d'une remarquable beauté, ils meublent les musées de New-York et de Lyon et ont fait l'objet de nombreuses déterminations depuis les travaux de Pictet [68].

Le calcaire marneux dans lequel se trouve la majeure partie des ichthyolites, est rigoureusement stérile, mais au fond de la gorge, la roche est bitumineuse par endroits. Nous avons pu isoler environ 2 p. 100 de matière organique.

Sahel Alma est situé à 2 ou 3 kilomètres à l'est-nord-est de Djounié. Le gisement à poissons se trouve au-dessous du couvent. Au nord-ouest se trouve un torrent ; à proximité nous avons trouvé une marne très peu bitumineuse.

Nous n'indiquons ces gisements qu'à titre de renseignements étant donné leur peu d'importance.

Malgré l'avis contraire de plusieurs géologues, nous pouvons affirmer que ces roches sont bitumineuses.

Nous regrettons de n'avoir pu reconnaître les calcaires à poissons de Djoula, situés au sud de Hakel.

# MATIÈRE ORGANIQUE.

Nous n'entreprendrons pas la discussion des nombreuses théories émises pour expliquer la formation des schistes bitumineux. Cette question n'est pas complètement élucidée. Pour les uns, la matière organique est d'origine végétale, pour d'autres, d'origine exclusivement animale, et pour certains, d'origine à la fois végétale et animale. Les auteurs qui ont étudié cette question se sont efforcés de représenter par une formule la composition élémentaire de la matière organique. MM. Renauld et Bertrand donnent, pour la matière organique du boghead d'Autun, la formule $C_{10}H_{15}O$ dans laquelle les proportions d'hydrogène et de carbone sont entre elles comme 1 est à 8.

Cette matière organique, d'après Kogermann [69], aurait des constituants saturés ; elle est en partie soluble dans l'anhydride sulfureux liquide et réagit assez violemment avec les halogènes [70].

Certains auteurs ont isolé semble-t-il, des dérivés de la chlorophylle et de l'hématine, notamment Treibs [71] ; Barlot et Hradil [72] ont trouvé divers cholestérols et, dans les huiles de schistes de Creveney en Franche-Comté, une certaine quantité de pyrrhol. Leurs études de spectres de fluorescence mettent en évidence des bandes qui sont peut être caractéristiques de diverses porphyrines.

Nous avons caractérisé des stérols par la réaction de Liebermann et avons isolé des composés qui semblent être des humines dont il sera question un peu plus loin.

La présence de stérols, de produits humiques, dans les roches que nous étudions, nous a amené à rapprocher leur matière organique de celle des lignites où la présence des composés précédents est normale.

*Séparation de la matière organique.* — L'idée de séparer la matière organique a dû naturellement tenter les chercheurs. Mais étant donné le peu de précision de nos connaissances sur la nature de cette matière, on peut se demander s'il est possible de la séparer sans trop la modifier. La présence constante des pyrites dans la roche, ne simplifie pas le problème.

Narbut [73] le premier a essayé de dissoudre la partie minérale par l'acide fluorhydrique.

Mackee et Godwin [70] dans leurs travaux sur les schistes ont eu recours également à cet acide sans cependant pouvoir obtenir une matière organique à moins de 15 p. 100 de cendres.

Barlot [74] a aussi employé cette méthode :

Le schiste, séché sur anhydride phosphorique et ne cédant plus rien aux solvants organiques habituels, est traité à 40-50°C, par l'acide chlorhydrique à 50 p. 100 (1). Le résidu de ce traitement est soumis à l'action de l'acide fluorhydrique à 50 p. 100 (1) additionné de un pour cent d'acide sulfurique pur, à une température qui ne doit pas dépasser 50°.

Marécaux [75] critique vivement cette méthode et surtout l'addition de l'acide sulfurique qui entraîne la formation des fluosels, cryolites du type $AlF_3$, 3 FH. Il ajoute qu'il faudrait chauffer à fumées blanches pour les détruire, mais alors il y aurait aussi destruction de la matière organique. Il signale aussi que les traitements indiqués n'enlèvent pas la pyrite, et qu'il peut y avoir là une cause d'erreur dans la détermination de la composition élémentaire de la matière organique.

Marécaux préconise l'élimination de la pyrite qu'il prétend non attaquée par les traitements chlorhydriques même successifs et recommande le mode opératoire suivant :

Le schiste, pulvérisé et passant au tamis de 200 mailles, est soumis à l'action de l'acide chlorhydrique à 50 p. 100 (1), au bain-marie. Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique, puis par l'eau bouillante, pour éliminer le fer dissous et les anions chlore. Le traitement fluorhydrique s'effectue alors en deux opérations successives au bain-marie, en ayant soin de laver à l'eau la matière organique après chaque opération. L'acide est à une concentration de 40 p. 100. Le résidu du traitement fluorhydrique est traité par l'acide chlorhydrique pour éliminer les sels complexes insolubles formés, puis lavé à l'eau bouillante, séché sous vide et pesé.

Dans un échantillon de schiste des mines de Creveney, en Haute-Saône, Marécaux a trouvé de la sorte une matière résiduelle correspondant à 9,9 p. 100 de la roche brute. On voit encore dans cette matière de nombreuses facettes de pyrite demeurée inaltérée ; l'auteur a essayé différents moyens de séparation. « L'adhérence » de la pyrite avec la matière orga-

(1) Définitions imprécises : il est probable qu'il s'agit d'une solution commerciale étendue de son volume d'eau.

nique est telle, dit-il, qu'il faut avoir recours au traitement azotique pendant 5 heures, pour en éliminer 2,3 pour cent. Les cendres tombent alors à 0,26 pour cent, soit en résumé :

| | |
|---|---|
| Humidité | 1,82 p. 100 |
| Pyrite | 2,3 p. 100 |
| Matière organique | 7,7 p. 100 |

tandis que Barlot [76] donne 13 comme pourcentage de matière organique d'un schiste de même provenance.

Nous avons expérimenté ces méthodes sur les nombreux échantillons que nous avons étudiés. Un regard sur nos chiffres précédemment donnés, montre suffisamment la diversité de roches que l'on peut rencontrer : les unes sont très calcaires, ne renferment pas de pyrite, mais sont fortement phosphatées ; d'autres sont au contraire très siliceuses et renferment du quartz très bien cristallisé et de nombreux cristaux de marcassite moins stable que la pyrite.

Nous avons trouvé avantageux d'apporter aux méthodes décrites ci-dessus des modifications en rapport avec la nature des différents échantillons.

Un échantillon phosphaté de Srifa, finement pulvérisé et passant au tamis de 200 mailles, perd 88 pour cent de son poids sous l'action de l'acide azotique pur du commerce d : 1,38, dilué de son volume d'eau ; et ensuite 4,35 seulement par le traitement fluorhydrique. La teneur en matière organique ainsi trouvée est de 7,65 pour cent.

Un échantillon de Kaldoun, traité de la même manière, perd 85,25 pour cent de son poids au traitement azotique. La teneur en matière organique trouvée est de 11,5 pour cent.

Ces échantillons ne renferment pas ou presque pas de sulfure de fer.

Au contraire, un échantillon de Kfar Sélouane présente des cristaux de marcassite. (D'après Graefe [77] cette variété de sulfure de fer semble prédominer dans les schistes et lignites). On y rencontre également des cristaux de quartz libre : 3,5 pour cent. Il en est de même pour l'échantillon du district de Djezzin où le quartz libre se trouve dans la proportion de 4,2 p. 100. Pour ces derniers échantillons il était donc indispensable d'éliminer le quartz libre et la pyrite.

Les travaux successifs de Mc. Intosh [78] montrent que l'acide fluorhydrique dilué agit assez rapidement sur la silice hydratée, alors que son action sur le quartz est très lente.

Ceux de Gautier et Clausmann [79] mettent en évidence les différences d'attaque du quartz suivant ses facettes. Celles, par exemple, répondant au rhomboèdre direct, ne sont presque pas attaquées.

Daniel [80] a même envisagé, dans cette attaque, la formation d'une combinaison $SiOF_2$.

Dans ces conditions, en présence d'une roche fortement siliceuse, il vaut mieux éliminer le quartz libre, suivant la méthode de Lunge, avant de pratiquer le traitement fluorhydrique :

L'échantillon est pulvérisé, suivant l'auteur, et traité par l'acide chlorhydrique. Le quartz se rassemble bientôt au fond du récipient où se fait l'attaque, on le sépare assez facilement par lavage et décantation. Le résidu est alors séché à l'air, puis porphyrisé de façon à passer au tamis 200-250 mailles.

La durée et le nombre des traitements dépendent de la nature siliceuse de la roche. Néanmoins, un contact de 3 heures pour chacun nous paraît suffisant ; il importe d'opérer en présence d'un excès d'acide fluorhydrique pour éviter l'hydrolyse et diminuer la formation de fluosels. Entre chaque opération, on procède à une filtration sur creuset de Gooch recouvert de cérésine, où l'insoluble constitue la matière filtrante, et à un lavage à l'eau bouillante. Le résidu fluorhydrique est traité au bain-marie par de l'acide chlorhydrique à 80 p. 100 pour décomposer les complexes qui ont pu se former, en particulier les fluosels insolubles [81]. Après un lavage minutieux, on procède à l'action prolongée de l'acide azotique pour éliminer le reste de la marcassite ou de la pyrite suivant les cas. Finalement, le résidu de toutes ces opérations est lavé à l'eau bouillante jusqu'à réaction neutre au papier de tournesol. Cette opération est assez délicate et surtout très longue.

En opérant ainsi, nous avons obtenu une matière organique présentant encore deux à trois pour cent de cendres rougeâtres contenant des oxydes et des silicates.

Malgré tous nos efforts, nous ne sommes pas arrivé à pousser plus loin la désagrégation, cela tient peut-être à la nature très siliceuse de nos roches : le schiste de Kfar Sélouane titre en effet 34 pour cent de silice totale, celui du district de Djezzin 44,65 pour cent, tandis que ceux de Crevency n'en contiennent que 17 p. 100.

Lorsque les échantillons sont fortement calcaires et surtout

phosphatés, un traitement prolongé à l'acide azotique (50 p. 100), suivi d'un traitement fluorhydrique comme nous venons de l'indiquer, sont très suffisants pour isoler une matière organique ne donnant que 1 à 2 pour cent de cendres.

On peut se demander si la matière organique obtenue est bien celle qui se trouve dans les schistes. Il est difficile de se prononcer. L'usage de l'acide nitrique dilué peut causer une oxydation. D'autre part, les acides minéraux forts agiront certainement sur les sels, etc... s'il y en a. C'est peut-être à de telles actions qu'il faut rapporter le changement de couleur du schiste de Kaldoun traité par l'acide formique. Ce schiste devient jaune, de noir qu'il était. Ce même schiste qui n'avait pas d'odeur spéciale avant le traitement, dégage après une odeur particulière, bitumineuse.

*Résultats moyens obtenus :*

Les chiffres indiquent les pourcentages de matière organique séchée sur anhydride phosphorique et privée de cendres :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Srifa | 7,65 | 7,12 | 7,55 |
| Makaren | 4,10 | 4,34 | 3,85 |
| Doumar | 4,14 | 3,55 | 4,02 |
| Hasbaya | 17,65 | 16,50 | 15,460 |
| Kaldoun | 11,58 | 11,75 | 12,25 |
| Hakel | 2 | | |
| Sahel Alma | 1,5 | | |
| Kfar Sélouane | 27,73 | 26,54 | 27,03 |
| Djezzin | 17,34 | 16,60 | 17,65 |

## Action des solvants.

La substance hydrocarbonée de ces roches bitumineuses n'est soluble qu'en proportion minime dans les solvants habituels.

Par exemple, un schiste écossais abandonne [82] :

| | |
|---|---|
| A l'éther | 1,66 p. 100 |
| Au sulfure de carbone | 2,04 p. 100 |
| A l'essence de schiste | 1,79 p. 100 |

a) *Solvants organiques :*

L'extraction du bitume se fait par épuisement au moyen de solvants et leur choix n'est pas sans influer sur le résultat, car chacun d'eux possède vis-à-vis du bitume, un pouvoir différent.

Le traitement peut se faire dans n'importe quel appareil à épuisement, soit au soxhlet ordinaire ou au Kumagava. Pour notre compte, nous avons préféré employer l'appareil que nous avons utilisé pour le bitume d'asphalte, dont le fonctionnement et la description se trouvent plus loin.

De nombreux essais de dissolution de schiste ont été effectués dans l'aniline, l'alcool absolu, la pyridine, le crésol, le benzène, etc... ; nous nous sommes limité aux solvants usuels :

Benzène, à sa température d'ébullition sur la roche brute.

| | |
|---|---|
| Srifa | 1,12 à 1,15 p. 100 |
| Doumar | 1,25 à 1,32 p. 100 |
| Kaldoun | 1,46 à 1,52 p. 100 |
| Hakel | *traces.* |
| Sahel Alma | *traces.* |
| Djezzin | 1,110 à 1,32 p. 100 |
| Kfar Selouane | 1,11 à 1,23 p. 100 |
| Hasbaya | 5,18 à 5,12 p. 100 |

Les produits recueillis après élimination du solvant sont rougeâtres, à consistance butyreuse, ressemblent à une cire molle ; pour la plupart, la réaction des stérols est positive.

Les autres solvants organiques usuels ont des actions analogues.

| | |
|---|---|
| Le schiste de Djezzin cède au chloroforme | 2,03 p. 100 |
| Le schiste de Djezzin cède à l'éther | 0,4 p. 100 |
| Le schiste de Djezzin cède au sulfure de carbone | 1,37 p. 100 |
| Le schiste de Kfar Sélouane cède à l'éther | 0,65 p. 100 |
| Le schiste de Kfar Sélouane cède au sulfure de carbone | 1,42 p. 100 |
| Le schiste de Kaldoun cède au chloroforme | 2,013 p. 100 |

Le schiste de Hasbaya abandonne au benzène une quantité de matière beaucoup plus forte que les autres roches étudiées. Sa couleur franchement noire et son odeur asphaltique nous ont amené à l'étudier de plus près. Car il ne faut pas oublier que c'est dans cette roche que se trouve enclavé l'asphaltite.

La roche, convenablement préparée a été soumise à plusieurs extractions semblables aux précédentes. D'abord le chloroforme enlève 5,27 de bitume, le résidu chloroformique traité par la pyridine déshydratée a encore abandonné 1,02 p. 100. Le résidu pyridique, complètement privé de solvant a été traité successivement par l'acide chlorhydrique, puis fluorhydrique, et nous a donné 11,85 pour cent de matière organique privée de cendres, trouvée directement en partant de la roche soumise à l'action des acides.

On peut déduire de cet essai, que la partie soluble dans les solvants usuels, est parfaitement stable aux acides chlorhydrique et fluorhydrique. D'autre part, le fait d'obtenir sensiblement le même chiffre de matière organique totale, soit qu'on en ait extrait ou non les parties solubles avant le traitement aux acides, indique que la partie insoluble dans les solvants est seule susceptible d'être transformée par les acides.

b) *Solvants minéraux.*

Nous avons déjà signalé l'action de l'ammoniaque sur le calcaire de Doumar.

Partant du fait que les schistes sont très légèrement attaqués par les solutions de soude, nous avons pensé que ce réactif était susceptible d'agir particulièrement sur les roches bitumineuses que nous étudions.

Chacun des types précédents a été traité sans beaucoup de succès par des solutions de soude à diverses concentrations. Nous sommes même allé jusqu'à effectuer sur chacun, plusieurs fusions successives à la potasse caustique sans plus de succès, en opérant comme pour un lignite. Mais nous ne sommes pas dans les mêmes conditions par suite des réactions de double décomposition qui se produisent et diminuent l'efficacité de l'hydroxyde alcalin.

Nous nous sommes alors adressé avec succès à la matière organique seule renfermant encore 1,85 pour cent de cendres.

La matière organique, 1 gramme environ, est introduite par petites portions dans un creuset de nickel, contenant environ 10 fois son poids de potasse caustique, en fusion pâteuse et complètement déshydratée. Après agitation, on chauffe seulement à fusion tranquille, on remarque alors nettement qu'une réaction s'amorce. Il faut immédiatement retirer du feu, sinon, on voit se dégager des fumées de décomposition. Toute la masse devient noire et il se produit une croûte. Au bout de 5 minutes environ, on verse le tout dans un grand verre d'eau, la solution devient brun noir. Au fond du récipient se rassemble un insoluble organique et minéral tandis qu'à la partie supérieure et dans toute la solution, on remarque un précipité de silice, d'alumine et d'hydroxyde de fer à l'état colloïdal. La solution est séparée par décantation, entraînant la matière organique solubilisée et les combinaisons minérales précipitées.

Le résidu est repris par la soude à 2-5 p. 100 pour entraîner

ce qui reste de matière organique soluble. Les deux solutions sont réunies et on ajoute progressivement de l'acide chlorhydrique à 5 p. 100. Il arrive un moment où toutes les combinaisons minérales sont solubilisées et où s'est produit la floculation de la matière organique, qui, filtrée sur creuset de Gooch, est lavée, séchée, puis pesée.

Nous sommes arrivé à isoler de cette manière un produit représentant les 47,5 p. 100 de la matière organique brute. Ce produit présente quelques analogies avec les humines que nous avons isolé des lignites.

La matière organique totale, isolée à l'acide fluorhydrique est insoluble dans la pyridine, tandis que le produit obtenu après fusion alcaline l'est presque complètement. Par contre, la matière organique noire restée insoluble dans la soude diluée, l'est également dans la pyridine.

Nous avons pu isoler de la même manière, un produit représentant les 52,15 pour cent de la matière organique brute du schiste de Hasbaya.

Calschiste de Kaldoun :

Matière organique sans cendres 11,75, avec cendres.. 11,96
47,5 p. 100 transformable par fusion alcaline en un produit soluble dans la pyridine.
53,5 p. 100 non transformable et insoluble dans la pyridine.

Calcaire de Hasbaya :

Matière organique avec cendres..... 17,91
dont
53,15 p. 100 transformable par fusion alcaline en produit soluble dans la pyridine.
56,85 p. 100 non transformable et insoluble dans la pyridine.

Cette matière organique pourrait se répartir comme suit :

0,26 cendres,
5,27 extrait chloroformique,
1,02 extrait pyridique du résidu chloroformique,
11,85 p. 100 d'insoluble dans les solvants, dont
6,298 sont transformables par fusion alcaline, en produits sosolubles dans la pyridine, et
5,552 ne sont pas transformables, par fusion alcaline et demeurent insolubles dans la pyridine.

Le produit isolé à la fusion potassique, peut être considéré comme provenant de la désagrégation d'un complexe humique

à poids moléculaire très élevé, complexe très riche en fer et en soufre.

D'autre part, la température de scission de la molécule, sous l'action de la chaleur, est d'autant plus basse que le complexe contient davantage d'éléments inorganiques. La fusion potassique serait suffisante pour produire cette scission, la dégradation humique pourrait ensuite avoir lieu.

On pourrait aussi supposer qu'il s'agit de produits résineux ou de sels organiques, mais nous ne le pensons pas.

Suivant cette conception, le soufre organique que l'on rencontre dans tous les schistes se trouverait en effet à l'état résinique dans la matière organique brute de Kaldoun, dans une proportion de 47,5 pour cent du soufre total, soit 2 gr.,37 pour 5 g.,21 pour cent, de soufre organique. Mais l'extraction phénolique de la matière organique totale suivant Parr et Poweil [83], destinée à éliminer le soufre résinique, ne nous a donné que des traces de produits. Nous sommes donc loin des 2 g.,37.

Nous avons déterminé à la bombe la quantité de soufre qui existe dans le produit soluble de la fusion alcaline, ne cédant d'ailleurs rien au phénol. Nous y avons trouvé 0,625 pour cent.

Les matières organiques de toutes ces roches bitumineuses de Srifa, Makaren, Doumar, nous ont également donné des produits de transformation à la fusion alcaline, mais dont nous n'avons pas déterminé les proportions.

Nous avons essayé sans succès, d'isoler de semblables produits de transformation à la fusion alcaline, de la matière organique provenant d'un échantillon de schiste du gisement français de la région d'Autun.

Il résulte donc de ces expériences, que la matière organique de ces roches bitumineuses est différente de celle que l'on rencontre habituellement dans les schistes dont elle a cependant les caractères généraux : insolubilité dans les solvants organiques par exemple.

Si ces produits, isolés par fusion alcaline, sont apparentés aux composés humiques, la matière organique de ces roches présente une certaine analogie avec celle que l'on rencontre dans les charbons jeunes .

Nous nous proposons d'étudier de plus près ces produits qui pourraient être simplement des acides provenant de la décomposition de certains éthers-sels.

CHAPITRE II.

# Lignites.

## Constituants et propriétés.

Les lignites sont à peu près les seuls charbons proprement dits que l'on rencontre dans les Etats du Levant sous Mandat français. Une résine fossile qui leur est souvent associée, ne présente aucun intérêt pratique.

Tout le monde sait que les lignites sont, avec les tourbes, les parents pauvres de la houille, et de ce fait, ont été négligés pendant longtemps. Ce n'est qu'en 1922 qu'une Commission d'étude a été instituée sous les auspices du Ministère du Commerce.

Les lignites sont particulièrement répandus au Liban, dans les grès. Les gisements, nombreux, mais de faible puissance sont en général mêlés d'argile et fortement imprégnés de marcassite.

Principaux gisements connus :

*Région de Beyrouth :* Bteddine el Locse, Haitoura, Kaitoulé, Zchalta, Arsoun, Bzeddin, Korneil, Djezzin, Meirouba, Aebden, Kartaba, Tannourine, Blouza, Bécharré, Raschaya.

*Région de Lattaquié :* Souédié, Bailley.

*Région de Damas :* Djebel Kalamoun, Djerud., Birteh.

*Région d'Alep :* nord-est de Sein el Sadjara.

Le lignite est un combustible intermédiaire entre la houille et la tourbe ; sa formation est celle des charbons en général. Il est d'origine végétale. F. Kirchheiner [84] a trouvé des fruits et des graines dans les lignites allemands.

Colomer et Lordier [85] classent les lignites en trois groupes :

Lignites noirs, bruns et xyloïdes.

Chacun de ces types comprend plusieurs variétés, dont les principales sont :

*a*) le lignite bitumineux,
*b*) le lignite pisciforme,
*c*) le lignite brun ou braunkohle,
*d*) le lignite xyloïde ou fibreux.

D'une façon plus générale, on peut les classer suivant la teneur en bitume :

*a*) les lignites à brûler,
*b*) les lignites à distiller,
*c*) les lignites pour extraction.

Au point de vue chimique, ce combustible renferme, avec une assez forte proportion d'eau, du bitume, des composés humiques et du charbon, le tout associé ou non, à des produits minéraux qui constituent les cendres.

### 1. Bitume brut ou Montanwachs [86]

Les lignites bitumineux contiennent 3 à 30 p. 100 de bitume constitué par l'ensemble des composés extraits par les solvants organiques, en particulier par le mélange alcool-toluène. Leur origine n'est pas encore définie d'une façon bien précise :

Pour Kroemer et Spilker [87], le montanwachs se formerait à partir des algues, au contraire Schecthauer [88] voit son origine dans les constituants résineux des bois d'où sont dérivés les charbons. Cette manière de voir est combattue par Graefe.

Marcusson et Smelkus [89] admettent aussi bien les résines que les cires végétales comme origine possible.

La composition chimique du montanwachs est encore bien incomplètement connue.

Le produit brut d'extraction contiendrait des matières sulfurées [90], des éthers aliphatiques, des acides libres et des oxyacides non éthérifiables, insolubles dans l'éther de pétrole et solubles dans l'essence normale [91].

Selon Graefe [92], les acides libres seraient en partie des iso-acides aliphatiques, en partie des acides humiques.

Le type des acides serait l'acide montanique dont la formule brute n'est pas encore fixée avec certitude :

$$C_{29}H_{58}O_2 \text{ ou } C_{27}H_{54}O_2 \text{ [93]}.$$

Pschorr et Pfaff [94] y ont caractérisé les alcools cérylique et myricique. Hübuer [95] croyait y avoir trouvé des cétones que Marcusson a identifiées comme étant des éthers.

D'après Graefe [96] les constantes du montanwachs seraient les suivantes :

| | |
|---|---|
| Densité | environ 1 |
| Indice d'acide | 20-30 |
| Indice de saponification | 60-86 |
| Indice d'iode | 12-19 |
| Point d'inflammation | 300°C |
| Chaleur de combustion | 2700 cal. |

[97] Résine extractible à l'éther 10 à 40,4 p. 100, donnant fortement la réaction des stérols de Liebermann.

***Extraction du bitume.*** — Elle se fait par épuisement au moyen de dissolvants appropriés, suivi d'une élimination du solvant, soit par évaporation, soit par distillation.

L'extraction peut s'effectuer dans n'importe quel appareil ; le plus simple est celui de Warren [98] qui consiste en un ballon, surmonté d'un réfrigérant à reflux, d'où le solvant condensé retombe sur la substance contenue dans un tube suspendu, en communication, par un tube de petit diamètre, avec le reste du solvant se trouvant dans le ballon. Cet appareil permet d'effectuer des extractions à la température d'ébullition du solvant ; mais après quelques essais, nous avons dû l'abandonner, car son bon fonctionnement n'est pas aussi facile à réaliser qu'il semble de prime abord.

L'emploi du soxhlet ordinaire est toujours possible, mais l'opération est longue. Nous lui préférons de beaucoup l'appareil de Kumagawa [99] décrit déjà depuis longtemps, et inspiré de l'appareil de Graefe [100].

Cependant l'appareil de Kumagawa ne permet pas de traiter de grandes quantités. Sa réalisation est difficile, celle du dispositif de Graeffe est au contraire très facile : il suffit d'adapter par des crochets, un petit sac, au bouchon fixé dans un ballon et surmonté d'un réfrigérant. L'expérience nous a fait abandonner la suspension du petit panier par des crochets tenus au bouchon, car, malgré toutes les précautions possibles, il arrive, à l'usage, que les pertes de solvants deviennent importantes. *Nous préférons utiliser le dispositif décrit pour l'extraction du bitume des roches asphaltiques* (v. p. 85).

Les solvants employés peuvent varier à l'infini. Ils ont fait l'objet de très nombreuses recherches, sans que, cependant, on puisse être certain d'extraire la totalité du bitume existant dans les charbons, et d'obtenir un bitume n'ayant subi aucune

modification pendant l'extraction et les opérations analytiques qui suivent. En somme on n'est pas certain d'obtenir le bitume tel qu'il se trouve dans les charbons.

Le benzène est le solvant qui a été le plus employé. Il a même été proposé comme type par Graefe [**101**] ; mais la séparation est loin d'être complète, il resterait encore dans le charbon environ 40 à 50 p. 100 [**102**]. Au lieu du benzène, on peut employer ses homologues, le rendement devient alors sensiblement supérieur. Récemment, Kreulen [**103**] a expérimenté l'action du benzène, du xylène, et du dioxane, sur divers charbons, à la pression ordinaire, et sous des pressions plus élevées. On a préconisé les mélanges benzène-alcool ou benzène-acétone [**104**], de tels mélanges permettant une extraction plus poussée, où l'on peut obtenir jusqu'à cinquante pour cent de bitume de plus que par le benzène seul.

D'autre part, Fischer et Gluud [**105**] ont montré que l'on pouvait extraordinairement augmenter le rendement en effectuant l'extraction sous 6 atm. et à 260°C. Bergius, par simple pression à 300°, sans dissolvant, n'avait-il pas extrait plus de cire que par les dissolvants. Le préchauffage d'un lignite à 250-260° suffit aussi pour augmenter le rendement aux solvants.

A notre avis, ces mélanges (benzène-alcool ou acétone) ont un très grand pouvoir de mouillage, et par suite, de pénétration. Et d'autre part, vraisemblablement, l'augmentation du rendement en bitume avec la température, provient moins d'une augmentation de la solubilité dans le solvant employé, le benzène, par exemple, que de la décomposition, sous l'influence de la température, d'une partie du bitume insoluble, soit par saponification d'éthers sels ou par décomposition de complexes, en produits solubles.

Il y a toujours formation d'eau, très soluble dans l'alcool, et dégagement de gaz carbonique, avec formation de composés hydrocarburés solubles dans le benzène. La température de décomposition de certains complexes peut être, en effet, en dessous de la température d'ébullition du solvant, mais cette dernière se trouve abaissée par suite de la présence d'alcool.

Avec le lignite de Blouza de la région de Bécharré, essayé comme nous l'avons indiqué précédemment (cf. p. 36) à propos des schistes, on observe le trouble de la solution barytique à 130°C, et la formation d'hydrogène sulfuré à partir de 175°C.

Nous avons observé qu'avec le même solvant, le rendement

varie d'une façon sensible d'un appareil à l'autre : l'échantillon précédent, traité dans le soxhlet ordinaire, donne un rendement de 1,66 p. 100 de bitume, au mélange à volume égal toluène-alcool, et 5,21 p. 100 à notre appareil où l'extraction a lieu à la température très voisine du point d'ébullition du mélange.

Un deuxième échantillon de Kaïtoulé nous a donné respectivement 11,1 et 14,28 p. 100 de bitume.

D'un appareil à l'autre, on a déjà une variation de 3,25 à 3,55 p. 100 dans le rendement.

Il faut ajouter à cela le phénomène d'oxydation qui vient encore perturber l'extraction et permettre aux composés humiques de devenir insolubles dans les solvants minéraux, après une décomposition partielle. Une température de 80°C [106] en présence d'air [107] serait suffisante pour provoquer cette insolubilisation.

Dans une récente communication, Witowa [108] critique violemment l'emploi du mélange toluène-alcool. D'après l'auteur, l'alcool peut dissoudre une partie des produits humiques du lignite, et fausser ainsi les résultats. A notre connaissance, les composés humiques originels sont très peu solubles dans l'alcool ; l'acide hymatomellanique soluble est déjà un produit de transformation. En effectuant l'extraction dans le vide, ou en atmosphère inerte, il nous semble que l'erreur possible est fortement atténuée. C'est la solution que nous avons adoptée.

Le bitume brut contient, avec la cire, de la résine que l'on peut séparer par l'alcool froid, par l'anhydride sulfureux, suivant Fischer, ou enfin, par les éthers sels [109].

### 2. Composés humiques.

Ces composés sont extrêmement complexes et les avis sur leur constitution sont très variés. Ce sont des produits de fossilisation des matières végétales.

D'après Sven Oden [110], « les composés humiques, ou ulmiques, sont des substances d'une constitution non connue, d'une coloration variant du jaune au brun noir, qui se forment par décomposition des composés organiques. On appelle acides humiques ceux qui ont des ions $H^{\cdot}$, qui donnent, par élimination d'eau, des sels typiques ».

Strache et Lant [111], distinguent :

1) *Les acides humiques naturels*, qui sont des substances amorphes, de couleur brune, provenant de la décomposition des plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et le benzène, mais solubles dans les alcalis d'où ils peuvent précipiter par les acides minéraux.

2) *Les humines* qui sont insolubles dans les alcalis, mais peuvent y être solubilisés par une longue attaque à chaud avec les alcalis forts. Comme les précédents, ils sont insolubles dans les solvants habituels.

3) *Les charbons humiques* qui sont des composés insolubles dans les alcalis mais ne peuvent pas y être solubilisés, même par une attaque à chaud.

Dans les combustibles, les composés humiques solubles vont en diminuant au fur et à mesure que l'on est en présence d'un charbon plus évolué :

Pour les combustibles jeunes, tourbe et lignites, nous aurions des acides humiques, tandis que pour les plus évolués comme les houilles et les anthracites, nous aurions des composés humiques insolubles dans les alcalis.

Les produits humiques solubles dans les alcalis sont en plus grande quantité dans les lignites jeunes que dans les lignites anciens, et d'une façon générale, on peut dire que ces acides humiques diminuent avec la dureté du combustible. Les lignites riches en cire sont ceux qui contiennent le moins de produits humiques solubles.

Les acides humiques ne sont pas à l'état libre dans les charbons, mais sous forme de sels insolubles qui, traités par la soude, se transforment en humate de sodium, soluble, dont on peut libérer l'acide par l'acide chlorhydrique à 1 p. 100.

On peut se demander quelle est leur origine. S'il est admis qu'ils dérivent des végétaux, le processus de fossilisation est encore bien discuté. Pour les uns, la cellulose en serait la génératrice, tandis que pour d'autres, ce serait la lignine.

La théorie cellulosique a été émise par Bergius [112], puis, Chardet [113] schématise la formation des composés humiques, en admettant que la cellulose se transforme en dextrine, amidon, et sucre, puis en acides lévulique, butyrique et dérivés furoliques, qui donneraient les composés humiques.

Wheeler et Jones [114], puis Marcusson [115] admettent cette origine cellulosique et donnent aux produits humiques un squelette fumarique.

La théorie, regardant la lignine comme génératrice de ces composés, a été préconisée pour la première fois par Frémy [116] qui admettait la vasculose, c'est-à-dire la lignine, comme donnant, par une série de transformations, les acides humiques.

Fischer et Schrader [117] soutiennent que les acides humiques naturels renferment, dans leur constitution, le groupe méthoxyle comme la lignine. Si l'on oxyde sous pression la lignine, disent-ils, on obtient d'abord des acides humiques, puis des acides carboxyliques aromatiques ; au contraire, une oxydation de la cellulose dans les mêmes conditions, ne peut donner que des acides furacarboniques.

Les composés humiques possèdent les propriétés caractéristiques suivantes : Ils sont très sensibles à l'influence de la température [118] ; ils sont très oxydables [119] ce qui correspond à un pouvoir réducteur très marqué. Les acides forts, à une concentration supérieure à 1 p. 100, les rendent insolubles par suite d'une polymérisation. Par contre, les alcalis à faible concentration (2 p. 100) ne dissolvent que les produits humiques libres, tandis que très concentrés, ils produisent la scission des matières humiques supérieures insolubles, c'est-à-dire des anhydrides, des humines et des huminocétones.

Les produits obtenus sont solubles dans les alcalis dilués, la pyridine et même l'alcool, qui déterminent la dégradation humique.

Les solutions humiques se présentent presque toujours sous un état pseudo-colloïdal et floculent pour un pH de 5-4 environ [120].

Les produits isolés par les solvants ne sont pas ceux qui sont pour ainsi dire préformés dans les charbons, mais les dérivés déjà oxydés. C'est ce qui amena Fischer et Schrader [121] à distinguer : les acides protohumiques, préformés dans les charbons, et les acides humiques ordinaires. Il semble que les premiers donnent plus de goudron à la pyrogénation [122].

a) **Détermination des produits humiques solubles** :

Etant donné leur très grande oxydabilité et leur instabilité, on conçoit facilement qu'un très grand nombre de méthodes d'estimation aient été proposées, signe indiscutable qu'aucune

d'elle n'est parfaite. Les unes donnent des résultats plus forts que d'autres ; cela tient au degré de transformation, par oxydation, que les composés humiques ont subi sous l'influence des différents réactifs employés. Par exemple, la méthode colorimétrique de Springer [123], utilisant, comme étalon, le produit « acidum huminicum » de Merck, ne peut pas prétendre à une précision très grande à cause des transformations rapides des produits à doser.

Les méthodes manganimétriques de Strache-Lant [124], iodométrique de Baumann et Gully [125], sont basées sur les propriétés réductrices des composés humiques. Fuchs [126] a pensé estimer les composés humiques en dosant les métaux avec lesquels ils forment facilement des complexes. Ubaldini et Magaldi modifient la méthode de Fuchs, en déterminant la quantité de gaz carbonique que les lignites dégagent lorsqu'on les traite par de l'acétate de calcium ; ils admettent qu'un gramme de gaz carbonique correspond à 225 g. d'acide humique.

Nous avons utilisé la vieille méthode classique de Oven Sven [127] modifiée par Schneider [128], puis par Erdmann [129]. Elle consiste à traiter le lignite, privé de bitume, par une solution de soude à 2 p. 100, puis à précipiter les acides humiques par les acides minéraux. Comme nous l'avons déjà dit, la solution obtenue est colloïdale, et par conséquent, la floculation entraîne toujours, par adsorption, des corps étrangers qu'il est difficile d'éliminer par lavage. Aussi Simeck [130] effectue-t-il l'extraction à l'air par les hydroxydes, puis la séparation sous vide des produits humiques et des métaux entraînés par électro-dialyse. Il prétend obtenir ainsi des composés se rapprochant davantage de ceux qui se trouvent préformés dans le charbon.

*Nous avons opéré comme suit :*

20 grammes de lignite, privé de bitume, suivant la technique indiquée, n'ayant donc subi aucune polymérisation puisque la température n'a pas dépassé 80° C, et l'atmosphère du ballon étant constituée par des vapeurs de solvant, sont placés dans un ballon d'un litre, surmonté d'un réfrigérant à reflux. On ajoute environ 800 $cm^3$ de solution sodée amenée à la température de l'ébullition, puis on abandonne au repos un certain temps.

Très rapidement, la solution sodée se teinte en jaune pour devenir finalement brun noir.

On décante soigneusement et on procède à une nouvelle opération, et l'on recommence jusqu'à ce que la solution de soude ne se colore sensiblement plus, ce qui a lieu après trois ou quatre opérations.

Toutes les solutions colorées, réunies après filtration, sont traitées par de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à apparition facilement observable d'effervescence. A ce moment, l'addition d'acide doit être faite par très petites portions et la neutralisation suivie au tournesol.

Les acides humiques se séparent alors après floculation de la solution et se rassemblent. Si l'acide chlorhydrique a été ajouté trop concentré, ou s'il se trouve en trop grand excès après neutralisation, la solution reste plus fortement colorée en jaune paille, par suite de la présence de matières organiques dissoutes. La coloration dûe à ces matières se superpose à celle produite par les sels de fer.

Jusqu'ici, la méthode ne présente aucune difficulté, mais tous les expérimentateurs connaissent la lenteur de la filtration des produits colloïdaux et ici, il faudrait rappeler toutes les erreurs que peut causer ce genre de précipité.

Simek prétend même que la filtration devient impossible. Nous prétendons plutôt que c'est l'élimination des eaux-mères adsorbées qui est rendue impossible.

Il existe toute une littérature sur les moyens employés pour activer la filtration de tels produits. Nous ne retiendrons que les essais de Woog et Givaudon [131] qui, après des essais multiples au creuset de Gooch, garni d'un disque de papier filtre, puis d'une pâte de cellulose, ont obtenu, dans la séparation des asphaltes, de très bons résultats avec du verre pilé passant au tamis n° 250.

Le problème que nous avions à résoudre était différent : les produits à séparer étant insolubles dans les solvants, l'emploi du verre pilé était impossible. *Nous nous sommes alors efforcé de chercher une matière filtrante facilement sublimable. Notre choix s'est arrêté sur le naphtalène* qui, insoluble dans l'eau, permet le lavage à l'eau. Nous dirons même que, mélangé au précipité colloïdal, il facilite, en se sublimant, l'élimination de l'eau du colloïde parce qu'il scinde celui-ci en une infinité de petits grains, offrant ainsi une plus grande surface d'évaporation. La vapeur d'eau est entraînée par la vapeur de naphtalène.

Toutes ces considérations nous ont été suggérées par l'expérience suivante :

Deux précipités d'hydroxyde ferrique ont été filtrés, l'un sur naphtalène et l'autre sur papier ; dans le premier cas le précipité a été mélangé avec du naphtalène. Après filtration et séchage à 130°C, le précipité, mélangé au naphtalène, se présentait sous forme d'une poudre impalpable, tandis que l'autre formait un bloc compact.

Cette expérience nous a aussi montré qu'il était indispensable de disposer une rondelle de papier à filtrer, au fond du creuset de Gooch, de façon à éviter que le produit ne passe à travers le creuset.

*Nous recommandons le mode de filtration suivant :* une solution saturée de naphtalène dans l'alcool est versée dans de l'eau, il se forme un précipité à grains très petits ; le tout est versé sur un creuset de Gooch, comportant au fond un rond de papier à filtrer à gros feutrage. Au début, il passe un peu de naphtalène, mais rapidement l'eau devient limpide. On ajoute à nouveau du mélange, de façon à avoir environ une couche d'un centimètre de naphtalène, qui ne doit pas être serrée, sinon la filtration deviendrait difficile. A ce moment, on verse le précipité d'acide humique que l'on a mélangé, s'il est important, avec du naphtalène précipité.

Cette filtration se fait bien en général, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser une fiole à succion. Si, après lavage du produit à l'eau bouillante, la filtration devient plus lente, on peut cependant produire un très léger vide sous le creuset. Quand le lavage est terminé, on laisse égoutter, puis on porte à l'étuve, d'abord à 60°C, puis à 100°, pour terminer à 130°. Après trois heures, dans un courant de gaz carbonique, la disparition du naphtalène est totale.

Le courant de gaz carbonique est produit au moyen d'une bouteille commerciale ou plus simplement en disposant, au fond de l'étuve, une couche de bicarbonate de sodium qui, par sa dissociation à 100°, est un générateur de gaz carbonique.

Dans ces conditions, il ne peut se produire aucune transformation de la matière humique par oxydation, puisque nous sommes en atmosphère inerte.

Les acides humiques obtenus sont brun noir, sous forme de poudre fine, mieux déshydratés que par simple séchage à 105-110°, comme il est recommandé d'ordinaire.

Nous avons tenu à vérifier la stabilité des produits obtenus ; la décomposition ne se produit qu'à 230°C, avec mise en liberté de gaz carbonique qui trouble l'eau de chaux.

b) **Détermination des produits humiques polymérisés.**

Le résidu du traitement précédent est soumis à la fusion alcaline pour solubiliser les composés humiques polymérisés que nous avons appelés des anhydrides, des humines ou ulmines et des humino-cétones.

2 grammes environ sont traités comme nous l'avons indiqué précédemment à propos des schistes (cf. p. 55), en évitant naturellement l'action de l'air qui, à cette température, peut agir assez rapidement. Les opérations analytiques qui suivent sont identiques à celles employées pour les acides humiques solubles.

## 3. Lignites du Liban-Sud.

### Gisement de Kaïtoulé

Le petit village de Kaïtoulé est situé à une quinzaine de kilomètres de Djezzin. Le gisement se trouve au sud-ouest du village. On y accède par un petit sentier à flanc de montagne qui, à un moment donné, contourne une gorge au fond de laquelle coule un torrent. Sur le flanc, on remarque des conglomérats gris verdâtres, formés par de gros galets ronds intacts, noyés dans un ciment verdâtre micacé, qui s'effrite facilement.

Les lignites se trouvent à cinq cents mètres de là, sur une petite colline de grès. On y a creusé plusieurs galeries dont une seulement était encore accessible lors de notre passage. Nous y avons remarqué, au milieu du grès quartzeux, un filon de charbon d'environ un mètre d'épaisseur, avec empreintes de bois et de feuilles, et immédiatement au-dessous, une bande d'environ 30 cm., dans laquelle nous avons prélevé des échantillons de lignite brillant à cassure vive, sans pyrites ; puis une autre bande schisteuse, très riche en marcassite, et finalement, une dernière bande schisteuse, avec une multitude d'empreintes de feuilles et de tiges d'herbes.

L'importance du gisement a été signalée par tous les géologues qui l'ont étudié, mais en particulier par G. Zumoffen [132].

Parmi les échantillons que nous avons prélevés, nous avons rencontré de petits morceaux de résine fossile ; mais c'est dans les bandes schisteuses, au nord du village de Djebaa, au fond d'une petite vallée où coule un torrent, que se trouve la plus grande quantité de cette matière. Le gisement est connu des habitants du village sous le nom de « mêlêhr », qui signifie sel, en arabe. Nous n'avons compris effectivement cette appellation qu'en présence d'un énorme tas de sel, à l'entrée d'une galerie qui était en partie inondée. L'eau de la galerie était brune par suite de la dissolution d'une petite quantité de produits humiques et de sels de fer hydrolysés ; l'atmosphère y était sulfureuse, saturée d'eau et par conséquent réductrice.

Ce sel est un mélange complexe de plusieurs espèces dont l'une est un pseudo-alun ou alun de plume : sulfate double d'aluminium et de fer ferreux ou, mélange cristallisé de ces sulfates, car il semble que leurs proportions puissent varier dans des limites assez larges.

Une analyse sommaire des échantillons recueillis nous a permis d'y déceler l'aluminium, le fer ferreux, et de l'eau de cristallisation.

Les cristaux présentant le maximum d'hydratation, sont transparents et légèrement verdâtres. Simplement par déshydratation à l'air, ils deviennent blancs et prennent la texture fibreuse qui a valu à ce minéral le nom d'alun de plume.

Nous avons rapporté à notre laboratoire, un morceau de lignite affectant la forme d'un nœud de branche d'arbre, présentant également des parties schisteuses très riches en marcassite.

La transformation en sel ferreux y était amorcée et s'est continuée pendant six mois avec de petits crissements continuels.

Résultats analytiques :

*Humidité à l'air sec :* 8,60-8,56.

*Sur échantillon séché à l'air sec :*

| | | |
|---|---|---|
| Humidité (xylène) ..... | 6,280 | 6,260 p. 100 |
| Matières volatiles ..... | 33,401 | 33,185 p. 100 |
| Carbone fixe ..... | 36,368 | 36,885 p. 100 |
| Cendres (couleur rouge vif). | 23,951 | 23,670 p. 100 |
| | 100,000 | 100,000 |

*Bitume :* sur échantillon séché à l'air sec.

| | | |
|---|---|---|
| *a*) mélange toluène alcool 50 p. 100 | | |
| soxhlet ordinaire ..... | 1,66 | 1,51 p. 100 |
| extraction à temp. d'ébullition.. | 5,21 | 5,29 p. 100 |
| *b*) mélange pyridine-chloroforme sur résidu du mélange précédent..... | | 1,54 p. 100 |
| *c*) mélange benzène-alcool (50 p. 100) à l'ébullition ..... | | 4,64-4,74 |

*Produits humiques :* déterminés sur lignite privé du bitume par le mélange alcool-toluène, à température d'ébullition.

| | |
|---|---|
| *a*) acides humiques libres ..... | 5,25- 4,53 p. 100 |
| *b*) produits humiques, combinés (humines) ..... | 24,55-24,821 |
| *c*) carbone et produits humiques non transformables (défalcation des cendres 28,2 p. 100) ..... | 42,00 |

*Résultats rapportés à cent grammes de lignite brut séché à l'air :*

| | |
|---|---|
| Humidité ..... | 6,28 |
| Bitume ..... | 5,21 |
| Acides humiques libres ..... | 4,65 |
| Acides humiques combinés ..... | 22,62 |
| Acides humiques non transformables et charbons. | 37,58 |
| Cendres ..... | 23,66 |
| | 100,00 |

D'après ces résultats, le lignite de Kaitoulé ne peut pas être considéré comme un charbon d'extraction mais plutôt comme un charbon à distiller et, si on le compare aux lignites français, on remarque que ces échantillons peuvent s'en rapprocher beaucoup, en particulier des lignites de la Dordogne ou de Laluque, où Podbreznik, sous la direction de Richard, a isolé respectivement 6,02 et 8,99 p. 100 d'acides humiques libres.

### 4. Lignites de la région Tannourine-Bécharré

Gisement de Blouza. Le village de Blouza est situé entre Edden et Bécharré à proximité de la route : Edden, Ben, Blouza, Hadechit et Bécharré. Les échantillons que nous avons recueillis sont noir gris, à cassure vive, relativement stables

aux influences de l'air, c'est-à-dire à faible teneur en pyrite. Le même type se rencontre à Bécharré, à l'endroit appelé Bnahli par les habitants. C'est une petite vallée au fond de laquelle coule le Nahr el Abiad. Les échantillons étudiés avaient séjourné une année au laboratoire.

Si ce lignite est très peu riche en pyrite, il est par contre très riche en résine fossile. Nous y avons trouvé des morceaux de la grosseur du poing, tantôt jaune d'ambre brillants et transparents, tantôt jaune café au lait et opaques. Ces deux variétés sont friables.

Nous avons vainement essayé de les dissoudre dans les alcools éthylique, méthylique, propylique, amylique, l'acétate d'amyle, l'anhydride acétique, le benzène, le toluène, le cyclohexane, l'aniline, la pyridine, le phénol et même, nous avons essayé de transformer ce succin en sel de sodium. Tous ces solvants ne retiennent que des traces de résine.

Nous avons essayé d'effectuer, sans succès également, la séparation de la résine, en utilisant les différences de densité et même le procédé par flottage. Nous avions entrepris ces essais de séparation, pour avoir une idée plus exacte de la composition immédiate de la matière organique des roches étudiées. Nous avons dû les abandonner.

Nous avons seulement réussi à montrer à l'aide de la lumière de Wood que, dans les lignites examinés, cette résine se trouve en quantité notable, intimement mélangée en petits grains au reste de la roche. Le procédé consiste, disposant d'une source de radiations ultraviolettes, à interposer un écran en verre à base de nickel, de façon à ne laisser passer qu'un faisceau de raies voisines de 3.650 A. On a ainsi la lumière de Wood qui a la propriété d'exciter la fluorescence de certains corps.

Le lignite de Blouza, en poudre ou en morceaux fraîchement cassés, laisse apercevoir, à cet essai, une multitude de petits grains de résine à fluorescence violette. Nous avons utilisé un brûleur à mercure de 750 W. et un écran Gallois du type Ultra.

Résultats analytiques :

Ce lignite subit une première décomposition à 130°C, avec dégagement de gaz carbonique, puis une deuxième à 175°C, avec un dégagement d'hydrogène sulfuré.

a) *Eau et humidité :*

| | |
|---|---|
| A l'étuve 100-105°C | 5,79 p. 100 |
| Sur anhydride phosphorique | 5,72 p. 100 |
| Au xylène | 5,73 p. 100 |

b) *Analyse immédiate :*

| | | |
|---|---|---|
| Humidité | 5,720 | 5,79 |
| Matières volatiles | 43,983 | 43,225 |
| Carbone fixe | 31,492 | 31,835 |
| Cendres (couleurs rouges) | 18,805 | 19,150 |
| | 100,000 | 100,000 |

c) *Constituants déterminés sur échantillon privé d'eau.*

Bitume brut (alcool-toluène).

| | |
|---|---|
| 1) soxhlet ordinaire | 11,122 p. 100 |
| 2) à température d'ébullition du mélange | 14,28 p. 100 |
| 3) alcool benzène à l'ébullition | 13,69 p. 100 |

Produits humiques, déterminés sur échantillon sec et privé de bitume.

1) *Acides humiques libres* ..... 13,88-14,15 p. 100

Nous avons déterminé la solubilité des acides humiques libres encore humides dans l'alcool éthylique à 85 p. 100. Le pourcentage a été rapporté au produit sec, après un dosage de l'humidité sur anhydride phosphorique en atmosphère carbonique et à froid. Nous avons opéré ainsi de façon à limiter les effets de l'oxydation ; une grande partie se dissolvait. Nous avons vérifié également que les produits humiques libres fraîchement précipités sont relativement solubles dans la pyridine. Au contraire, après séchage à l'étuve à 100-105°C, la solubilité diminue rapidement pour tomber à 12 p. 100 environ. Ces remarques montrent nettement la sensibilité des acides humiques à l'oxydation et à l'action de la chaleur qui les transforme en composés insolubles.

2) *Produits humiques combinés :* après trois fusions alcalines ..... 25,65 p. 100

3) *Carbone et produits humiques non transformables* (défalcation des cendres, 21,17 p. 100) 40,3 p. 100

Résultats rapportés à cent grammes de lignite brut, séché à l'air :

| | |
|---|---|
| Humidité | 5,720 |
| Bitume brut | 13,098 |
| Acides humiques libres | 10,739 |
| Acides humiques combinés | 20,147 |
| Acides humiques non transformables et carbone | 31,868 |
| Cendres | 18,428 |
| | 100,000 |

### 5. Liginite terreux des Alaouites.

Le gisement se trouve dans la région de Baïlley et les échantillons de surface se présentent sous forme de feuillets entre lesquels on remarque des cristaux de gypse disposés en rosace. Le pourtour des échantillons est auréolé d'une poudre jaune de sulfate ferrique, indiquant ainsi la présence de pyrite. Par endroits on remarque des empreintes végétales.

Ces échantillons ne présentent aucun intérêt si ce n'est au point de vue théorique. Ils peuvent être considérés exactement comme intermédiaires entre les roches de Kfar Sélouane et les lignites proprement dits. En effet, à Kfar Sélouane, la roche ne contient pas de produits humiques libres, mais seulement des produits humiques combinés, tandis que la roche en question contient encore des produits humiques libres.

Nous négligerons la distillation de cette roche, car elle ne peut présenter aucun intérêt pratique.

Résultats analytiques :

| | |
|---|---|
| Humidité | 5,60 p. 100 |
| Matières volatiles | 21,40 p. 100 |
| Coke | 5,98 p. 100 |
| Cendres | 67,02 p. 100 |
| | 100,00 |

Constituants déterminés sur échantillons séchés au laboratoire :

| | |
|---|---|
| Humidité | 5,60 p. 100 |
| Bitume brut : mélange toluène-alcool à température d'ébullition | 3,20 p. 100 |
| Acides humiques libres | 1,15 p. 100 |
| Acides humiques combinés | 3,51 p. 100 |

CHAPITRE III.

## Constituants et propriétés des roches bitumineuses à matière organique soluble dans les solvants organiques.

Nous comprenons dans cette catégorie les différentes variétés d'asphalte naturel que l'on rencontre dans les Pays sous Mandat français dans les régions suivantes :

1. *Région de Hasbaya :*
   Kaoukaba,
   Sohmor,
   Ain el Tineh.
2. *Chlitta.*
3. *Région de Lattaquié :*
   Djebel Kfarie,
   Djebel Soulas,
   Djebel Khodre,
   Derhana,
   Milik.
4. *Région de Palmyre :*
   Forklaus,
   Djebel Tias,
   Djebel Bichri.
5. *Région d'Alexandrette.*

Nous considérons comme asphalte, une roche, le plus souvent calcaire ou dolomitique naturellement imprégnée d'une matière organique constituant le bitume, qui accuse par frottement, une odeur aromatique agréable.

Le bitume est le nom générique d'un groupe d'hydrocarbures naturels, solides ou peu fluides, souvent très différents les uns des autres et généralement isolables par des solvants ap-

propriés : le bitume des lignites par exemple, est isolé par le mélange alcool-toluène tandis que celui des asphaltes l'est par le sulfure de carbone.

Le bitume des asphaltes en particulier se distingue des autres par la manière dont il se comporte vis-à-vis de quelques solvants comme le sulfure de carbone, le benzène et le tétrachlorure de carbone, qui permettent la séparation de ses constituants.

Mais les mots asphalte et bitume sont souvent employés l'un pour l'autre [133]. Cette question a déjà fait l'objet de nombreuses controverses et il subsiste encore une étonnante imprécision dans la nomenclature de ces matières tant à l'étranger qu'en France où l'on trouve même des différences d'appellation entre sociétés scientifiques ou d'une administration à une autre. Les remarques qui suivent en donnent une idée.

a) ***Terminologie*** (1). — Thenard (1777-1857) regardait les bitumes comme des mélanges d'hydrocarbures liquides ou solides, qu'il appelait respectivement naphte et asphalte. Le bitume asphalte, disait-il, est solide, noir, sec, friable, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans le sulfure de carbone.

De nombreuses définitions ont été proposées : Gruner, puis Descloizeaux appellent l'asphalte : « poix minérale scoriacée ». Fremy, dans son Encyclopédie, distingue les asphaltes (bitumes solides) des pissasphaltes (bitumes pâteux).

Boussingault définit le pétrolène comme constituant solide des bitumes, c'est-à-dire des asphaltes. Delano regarde les asphaltes comme des roches ou des terres imprégnées de bitume que l'on peut isoler par des solvants appropriés.

Partant de cette définition, Meinecke en 1895, distingue :

les asphaltes purs (de 90 à 100 p. 100 de bitume),
les asphaltes bruts (de 40 à 60 p. 100 de bitume).
les roches asphaltiques (de 5 à 20 p. 100 de bitume).

En 1904, Donath et Margosches [134] cherchent à différencier les asphaltes naturels et artificiels, tandis que Lunge et Krepelka [135] distinguent :

les asphaltes (Trinité),
les asphaltides (gilsonite),
Les roches asphaltiques (Seysel),
les brais,
les résidus de pétrole.

(1) Dans l'étude qui va suivre, nous avons conservé les termes employés par les auteurs cités.

Engler [136] en 1919, a essayé de classer tous les produits bitumineux; l'asphalte devient l'oxybitume.

Finalement, en 1921, Marcusson dans son ouvrage sur les asphaltes donne l'appellation de bitume à des produits naturels, et distingue :

les asphaltes naturels,
les asphaltides,
les roches asphaltiques.

Plus récemment, de nombreux auteurs se sont efforcés de donner une nomenclature : Mallison [137], Franck [138], Ssachanow [139], Holde [140], etc.

Fischer [141], distingue :

1. les asphaltes naturels, classés selon la dureté,

2. les asphaltes artificiels constitués par les poix et par les brais de pétrole et de goudron,

3. les pixoïdes groupant tous les produits obtenus artificiellement par réaction chimique à partir de produits asphaltiques ou voisins.

H. Abraham [142] classe même la matière organique des schistes dans les asphaltes. Il oppose les bitumes aux pyrobitumes.

1. Les bitumes, comprendraient comme espèces :

Les asphaltes naturels : purs (moins de 10 p. 100 de mat. Minérale) associés à des composés minéraux en forte proportion.

Les asphaltides : gilsonite — coefficient de pureté élevé,
Glanzpech,
Grahamite,

2. Les pyrobitumes asphaltiques : élatérite, albertite, schistes argileux de la nature des pyrobitumes asphaltiques.

Malgré ces nombreux efforts de nomenclature, la désignation d'asphalte est encore en pratique appliquée à des matières différentes. Aux Etats-Unis, le vocable asphalte s'adresse aussi bien à des produits naturels qu'artificiels, en Angleterre il est spécialement réservé aux matériaux pour routes, tandis qu'en France, le terme asphalte s'adresse spécialement à la roche naturelle, imprégnée de bitume, mais n'en contenant pas plus de 20 p. 100.

b) ***Origine***. — Il est généralement admis aujourd'hui que les asphaltes naturels proviennent des pétroles, mais le mode de transformation du pétrole en asphalte est encore discuté.

Engler [143] regarde le bitume des asphaltes comme provenant d'hydrocarbures du pétrole, privé, par évaporation, de ses constituants volatils et ayant subi des polymérisations, condensations et oxydations dans lesquelles l'oxygène libre a joué un rôle d'accélérateur catalytique. Cette explication a été vérifiée par des expériences montrant que la transformation du pétrole en asphalte est plus rapide en présence d'air ; mais cependant d'après la petite quantité d'oxygène absorbée, il est difficile d'admettre que, seul, l'oxygène ait joué ce rôle d'accélérateur catalytique.

Zaboziecki et Zielinski [144] font intervenir comme catalyseur la partie minérale qui a été en contact avec le pétrole.

Charitschkoff a même regardé les asphaltes de Syrie, c'est-à-dire l'asphaltite, comme étant la roche mère des pétroles. Cette façon de voir a été vivement combattue par Marcusson [145]. Holde [146] prétend que les asphaltes ont pu se former à partir des pétroles pauvres en paraffine, par évaporation des parties volatiles, et transformation du résidu, avec résinification, et formation de parties saponifiables.

c) ***Propriétés générales*** [147]. — Les asphaltes naturels sont des masses noires, visqueuses ou solides, de composition très variable. Leur densité varie de 1,05 à 1,1, tandis que la dureté oscille de 1 à 3 de l'échelle de Mohr, cependant elle est inférieure à 1 pour les asphaltes des Bermudes.

Ils se ramollissent depuis 75°-78° et coulent depuis 95°-106°C, jusqu'à 166°C.

Leur solubilité varie naturellement avec leurs constituants ; le chloroforme est le meilleur solvant de leur bitume ; viennent ensuite, par ordre de pouvoir dissolvant : le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et les hydrocarbures benzéniques.

L'asphalte, exposé en couche mince à la lumière, devient insoluble ou difficilement soluble dans les solvants. Il semble que le soufre soit la cause de cette insolubilisation. La teneur en soufre des asphaltes varie en général de 2 à 12 p. 100 et la teneur en soufre croît, d'après les travaux de Holde et Eickmann [148], avec la teneur en oxygène. Cependant, cette relation n'est pas toujours vérifiée dans les asphaltes de Syrie

La teneur en bitume, eau et matière inorganique, varie énormément. La roche asphaltique naturelle [147], dont la teneur en bitume varie de 7,1 à 13,4 pour cent, possède la propriété

de se réduire en poudre sous l'action de la chaleur, et de s'agglomérer à nouveau par pression, reprenant presque sa dureté primitive ; tandis qu'un calcaire, imprégné artificiellement de bitume, ne possède pas cette propriété. Celle-ci peut avoir une grosse importance d'ordre pratique pour l'emploi des calcaires bitumineux de Syrie comme matériaux pour routes.

A titre d'exemple, on peut donner le tableau suivant [149].

| Provenance | Bitume pur | Eau | Matière inorganique |
|---|---|---|---|
| Trinidad-Lac | 39 | 27 | 34 |
| Trinitad-Land | 38 | 27 | 35 |
| Bermudes | 90-98 | 6-7 | 2-4 |
| Maracaïbo | 92-97 | 1-2 | 2-6 |
| Cuba, Béjucal | 68 75 | 3-4 | 24-28 |
| Mexique, Tamesi-River | 60-99 | 1-7 | 2-28 |
| Mexique, Chapapote | 99 | 1-7 | 1 |
| Californie, La Patera | 49 | 2-3 | 49 |
| Californie, Standart brut | 54-90 | 0-6 | 10-40 |
| Val de Travers | 8 à 12 | 0,50 | 89-40 |
| Seyssel-Pyrimont | 8 à 10 | 1,90 | 90-10 |
| Raguse | 7 à 14 | 0,80 | 90 |
| Lonsann | 8 à 12 | 2,40 | 36 |

d) ***Bitume.*** — Clifford-Richardson [150] se basant sur la volatilité et la solubilité du bitume, donne les constituants suivants :

1. le pétrolène, volatilisé par chauffage de 7 heures à 180°C.

2. les malthènes, solubles dans l'éther de pétrole de D.0.6442, le benzène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone et l'acétone. Ils sont constitués par 20 à 50 p. 100 de cyclanes et d'autres carbures moins stables, éliminables facilement par l'acide sulfurique.

3. les asphaltènes, insolubles dans l'éther de pétrole dont il vient d'être parlé, peu solubles dans l'acétone, mais solubles dans le benzène, le sulfure de carbone, le tétrachlorure de carbone.

Ces asphaltènes seraient constitués par des carbures non saturés, très sensibles à l'action de l'acide sulfurique. Ils sont considérés comme étant les produits de polymérisation des précédents.

Les carbènes seraient des composés provenant de l'oxydation des asphaltènes et seraient insolubles dans le tétrachlorure de carbone à froid, mais solubles dans le sulfure de carbone et le benzène.

Holde [151], s'appuyant sur la solubilité du bitume des asphaltes et résines, distingue :

1. Les asphaltes durs, insolubles dans le mélange alcool éther et dans l'éther de pétrole, mais solubles dans le benzène et le tétrachlorure de carbone.

2. Les asphaltes mous, solubles dans l'éther de pétrole, mais insolubles dans le mélange alcool-éther.

3. Les résines, solubles dans l'alcool à 70 p. 100 et partiellement solubles dans l'éther de pétrole.

Marcusson [152], en considérant les parties saponifiables du bitume, distingue : l'huile non modifiée, les résines de pétrole, les asphaltènes, les acides asphaltogéniques [153] et leurs anhydrides.

Ces différents constituants peuvent être séparés, en utilisant la méthode de Spitz et Honig [154] ; par exemple, l'asphalte de la Trinité comporterait :

31 p. 100 d'huile non modifiée,
23 p. 100 de résine de pétrole,
37 p. 100 d'asphaltènes,
3,9 p.100 d'anhydrides internes d'acides asphaltogéniques,
6,4 p.100 d'acides asphaltogéniques.

Les constituants huileux se comportent comme les huiles minérales épaisses, et donnent en partie la réaction de la formolite de Nastjukoff [155], indiquant ainsi une constitution non saturée.

Les résines ressemblent en tout point à celles qui se forment dans les pétroles, d'où leur appellation de résines de pétrole [156] : elles sont brunes, fondent au-dessus de 100°, et sont peu solubles dans l'acétone. Avec l'acide nitrique, elles donnent, à — 10°5, un composé isonitré coloré ; l'acide sulfurique les sulfone. En solution éthérée, elles réagissent sur le bromure mercurique, avec formation de composés insolubles.

Les asphaltènes se forment par chauffage prolongé de ces résines, dites de pétrole. Les mêmes constituants se retrouvent, après un repos prolongé, des pétroles foncés. Les asphaltènes sont bruns, insolubles dans l'alcool et l'essence minérale, et sont toujours riches en soufre qui les rend ainsi sensibles à la lumière. Les réactifs agissent sur eux sensiblement de la mê-

me manière que sur les résines précédentes : l'acide sulfurique les sépare totalement d'une solution benzénique [157].

Les acides asphaltogéniques ou acides polynaphténiques ressemblent à ceux que l'on trouve, ou qui se forment, dans les pétroles. Ils sont solubles dans l'alcool, le chloroforme et, comme les acides du pétrole, ont une densité supérieure à 1. Ces produits ont été récemment confirmées par Ssachanow [158], qui les a déterminés dans les bitumes neutres en présence d'asphaltènes. Ils seraient pour les pétroles ce que sont les produits humiques dans les charbons [159].

Graefe [160] a montré que tous ces constituants pouvaient facilement être transformés l'un en l'autre avec l'aide du soufre ou de l'oxygène.

Simersbach [161] distingue dans le bitume de tous les asphaltes : une résine jaune de pétrole soluble dans l'alcool, une résine brun noir rapidement soluble dans le naphte, les asphaltènes solubles dans le naphte et l'essence de térébenthine mais insolubles dans le mélange alcool-éther. L'asphalte de la Mer Morte serait constitué par 5 parties de pétrole, 70 parties de résine brun noire et 25 p. 100 d'asphaltène.

Les asphaltites ou Glanzpech sont des roches un peu spéciales. Elles ne contiennent que peu de matière minérale et ne se rencontrent pas à la surface du sol, mais forment des filons. Ces variétés n'ont qu'un indice d'acide très faible, compris entre 0,1 et 0,5, à part cependant pour le Manjak, où l'indice est de 2,4. Elles ont des teneurs élevées en asphaltènes (variétés de Syrie), ou en carbènes (grahamite), ou même en produits voisin du coke (albertite). Dans certaines variétés du Pérou et de Llacsacocha, Baragwanath [162] a trouvé des composés du vanadium (de 5 à 16 p. 100).

Les travaux récents de Kirk et Reyerson [163] tendent à montrer que les asphaltènes ne traversent pas les membranes semi-perméables. Errera [164] étudie leur dispersion et Nellenstey [165] leur synthèse, en vue de démontrer leur structure colloïdale.

Malgré ces recherches, il subsiste encore une certaine imprécision. Nous pouvons conclure en citant l'opinion de Graetz [166] sur ces composés : « les asphaltes ne sont pas constitués par des corps de fonction chimique nettement définie, mais plutôt par des combinaisons hétérocycliques de caractère plus ou moins saturés. L'oxygène et le soufre y sont contenus soit dans des liaisons en pont, soit dans des cycles hétérogènes ».

## SÉPARATION DES CONSTITUANTS.

Pour la séparation des constituants organiques, nous avons tout simplement utilisé la méthode de dissolution successive par les solvants, préconisée par Holde et Eickmann [167], qui peut se faire directement sur la roche ou sur le résidu d'un traitement préalable par l'acide chlorhydrique éthéré, suivant la technique de Prettner [168].

Etant donné la nature non saturée de certains constituants du bitume des asphaltes, il n'est pas étonnant que ces derniers subissent des modifications au cours des différentes opérations et manipulations, soit par oxydation au contact de l'air, ou par polymérisation sous l'influence des acides ou simplement de la température.

De nombreux articles ont mentionné, en effet, les modifications que subit un bitume d'asphalte dans ses constantes, par chauffage ou par extraction, puis élimination de l'agent extracteur. Nous avons pu remarquer, au cours de l'extraction à l'éther de pétrole d'un calcaire bitumineux, provenant de la région comprise entre Homs et Palmyre, une insolubilisation par oxydation du produit extrait : il s'est produit dans le ballon de l'extracteur, un précipité insoluble correspondant à 1,62 p. 100.

Errera a trouvé que la viscosité d'une solution benzénique de bitume brut de Judée était plus faible que celle d'une solution du bitume extrait de la première. Le poids moléculaire du bitume brut, déterminé par des méthodes cryoscopiques, était plus faible que celui du bitume traité.

L'extraction des constituants de la roche par les solvants, est évidemment plus rapide après traitement chlorhydrique de celle-ci, qui évite une pulvérisation très poussée laquelle serait indispensable dans le cas contraire. Mais le pourcentage des produits extraits par l'éther de pétrole est plus faible, par suite de l'insolubilisation partielle de ces produits, causée par le traitement chlorhydrique.

D'autres auteurs préfèrent utiliser la précipitation successive : le bitume total est dissous dans un solvant, le benzène par exemple ; puis les différents constituants sont précipités de cette solution, par un excès d'autres solvants dans lesquels l'élément à séparer n'est pas soluble. Les malthènes sont sépa-

rés des asphaltènes d'une solution benzénique par l'éther de pétrole.

Il est difficile d'admettre que, dans ce cas, la précipitation soit complète ; on s'expose aussi à des modifications par action de la lumière, à cause du repos assez long que nécessite la séparation des constituants se trouvant à l'état colloïdal. Enfin, on se heurte à une filtration pénible et longue.

L'expérience nous a montré que les roches bitumineuses, dont la teneur en bitume est inférieure à 20 p. 100, se laissent parfaitement pulvériser, à condition cependant que les constituants huileux ou mous, tels que les malthènes, ne soient pas en trop grande quantité. Dans ce cas, il convient de triturer la roche avec une quantité suffisante, soit de sable fin, soit de verre pilé.

L'exactitude des résultats d'extraction, à son tour, dépend précisément de la grosseur des grains, qui détermine la durée d'épuisement. Nous sommes en présence, en effet, de roches d'imprégnation, il convient donc de distinguer celles qui sont facilement perméables et celles qui le sont peu. Il est certain que si la roche est fortement calcaire, l'imprégnation est plus profonde. Le solvant doit pénétrer la roche pour atteindre le bitume et le dissoudre. D'où la nécessité d'une durée d'extraction suffisante sinon les résultats sont faussés.

Nous avons remarqué, pour les échantillons de la région de Lattaquié et de celle comprise entre Homs et Palmyre, des résidus d'extraction ne cédant plus rien aux solvants, paraissant complètement privés de bitume, mais devenant noirâtres sous l'action de la chaleur, ce qui indique suffisamment une extraction incomplète.

Supposons que le degré de pulvérisation soit poussé à l'extrême, nous aurons une séparation quasi complète de la partie organique d'avec la partie minérale. Pratiquement, une pulvérisation simple, dont les morceaux passent au tamis de 110 mailles au centimètres carré, est suffisante.

Pour les roches bitumineuses qui renferment plus de 20 p. 100 de bitume, l'extraction devient plus difficile. Le bitume forme alors avec la partie minérale, un agglomérat s'opposant à l'action du solvant et colmatant la capsule de cellulose employée. L'opération, bien que se poursuivant normalement, n'aboutit jamais à une extraction complète ; il convient donc de mélanger, avec la roche à traiter, du verre pilé ou du sable

fin. La quantité à ajouter, variant naturellement avec la teneur en bitume, est fixée par l'expérience.

Dans tous les cas, nous avons remarqué qu'il se produit, au fond de la capsule d'extraction, un enrichissement en bitume qui engendre tous les inconvénients que nous venons de signaler. Pour éviter cela, nous disposons toujours, au fond de la capsule, une couche stérile de 3 centimètres d'épaisseur environ, constituée par du verre pilé ou simplement du sable fin.

A la suite de ces remarques, on peut se demander quels sont les constituants d'un asphalte dont la détermination quantitative risque le plus d'être faussée.

Free [169], dans ses travaux sur la dialyse des goudrons, a nettement montré que la membrane retient pratiquement la totalité de la paraffine. Parmi les constituants solubles dans le benzène, les constituants neutres dialysent facilement tandis que les constituants asphaltiques ne dialysent pas.

Dans le cas d'une roche calcaire compacte, la partie minérale joue le rôle de membrane. Les constituants neutres du type malthène, imprègnent totalement la roche, tandis que les constituants du type asphaltène en occupent les interstices relativement grands.

Ceci est en parfait accord avec la réalité : nous avons des échantillons provenant de Sohmor, où les fissures de clivage sont presque uniquement remplies de constituants durs comme les asphaltènes tandis que dans les parties compactes, les constituants huileux dominent, et, fait curieux, aux endroits où la dialyse semble ne pas avoir eu lieu, par suite d'une porosité trop grande, la roche asphaltique est molle. On trouve, avec quelques variantes, le même phénomène dans le problème routier : l'agrégat minéral [170] qui, généralement, est finement divisé, agit comme un filtre ; il laisse suinter les produits neutres huileux de l'agent de liaison, et retient les composés asphaltiques ; c'est pour cette raison que les routes « suent » quelquefois en été. Dans une extraction, l'incertitude des résultats portera sur la détermination des constituants dialysant facilement.

Pour terminer, nous indiquerons le mode opératoire que nous avons suivi :

Une quantité déterminée de roche asphaltique, séchée sur anhydride phosphorique et passant au tamis de 110 mailles au centimètre carré, est placée dans une cartouche de cellulose, dans laquelle on a disposé une couche de sable fin d'envi-

ron 3 centimètres de hauteur. On place à la partie supérieure de la cartouche, un tampon de pâte de cellulose retenu par un anneau de verre. On peut moins facilement employer pour le même usage, un petit sac de toiles à mailles serrées. Ainsi préparée, la cartouche est placée dans l'appareil ci-après dont le croquis (fig. 2) dispense d'une description détaillée : dans le ballon A, est placé un cylindre de toile métallique comportant un faux fond destiné à recevoir un tube muni d'un siphon capillaire qui lui-même reçoit la capsule préparée. Le solvant est introduit au moyen d'une ampoule. L'extraction terminée, on fait passer le solvant chargé du bitume, par simple aspiration, sur le filtre B garni de pâte de cellulose, mélangée à des fibres d'amiante séchées, de façon à éliminer autant que possible les parties semi-colloïdales qui ont pu passer à travers la capsule. La filtration n'est pas toujours très facile, aussi est-il indispensable d'avoir recours au vide en fermant le robinet 4. On a recours à des lavages successifs jusqu'à ce que le solvant et le filtre lui-même soient privés de parties bitumineuses. Le robinet 3 est fermé, le 4 est ouvert, puis on procède à l'élimination du solvant par distillation dans le vide en chauffant la fiole tarée C. Le séparateur D, du type Bertrand permet de récupérer du solvant sans interrompre le vide, il est parcouru par une saumure refroidie entre — 10 et — 20° pour éviter les trop grandes pertes du solvant. La distillation est arrêtée lorsqu'il commence à se produire une mousse. On continue à faire le vide en augmentant la vitesse du courant de gaz carbonique sec qui n'a cessé de passer par le robinet 1, à faible allure pendant toutes les opérations.

*Extraction à l'essence normale.* — L'éther de pétrole n'est qu'une portion de distillat du pétrole brut, et la dissolution des produits asphaltiques, dans les dérivés pétrolifères, varie beaucoup. Les résultats obtenus par dissolution ou précipitation, sont donc différents selon la portion de distillat employée comme solvant. Ces résultats n'ont de valeur que si celle-ci est comprise entre des limites bien définies. On s'est efforcé de définir, sous le nom d' « essence normale », un type de distillat standard, permettant les comparaisons. Non seulement la densité et la courbe de distillation A.S.T.M. sont nécessaires, mais il est indispensable de fixer une teneur limite en carbure non saturé, dont le pouvoir de dissolution est nettement différent de celui des carbures saturés. Les carbures non saturés, en

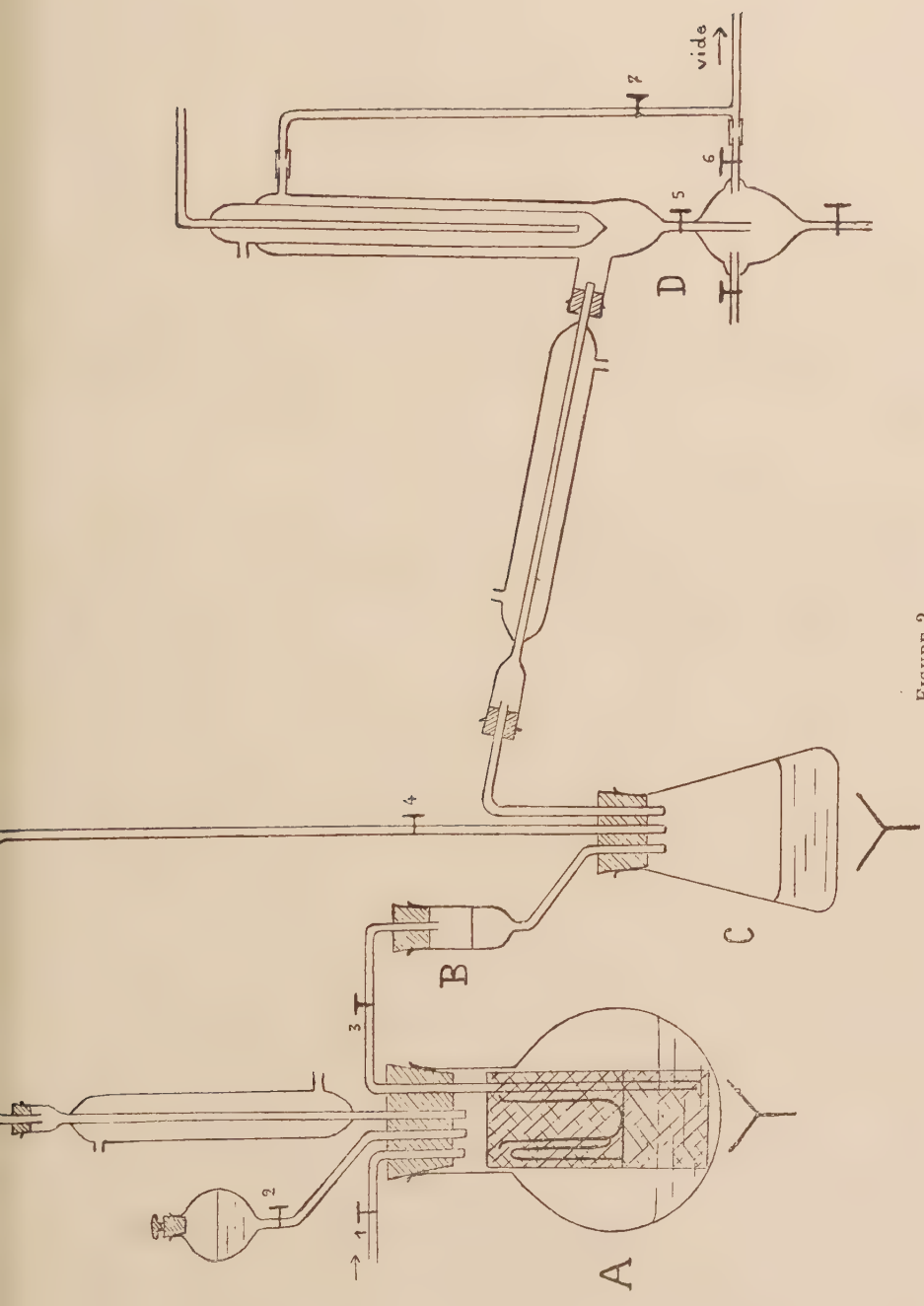



FIGURE 2.

particulier les carbures éthyléniques et diéthyléniques sont facilement polymérisables, donnant naissance à des gommes. La sensibilité de ces carbures est suffisamment précisée : ils sont considérés comme des gommes potentielles, dans tous les textes relatifs à la normalisation des essences.

Il existe encore aujourd'hui plusieurs types d'essences normales : l'essence allemande de Kahlbaum, l'essence anglaise de l'Institution of Petroleum Technologist, et les deux types français des chemins de fer et de Pechelbronn.

Type des chemins de fer français :

Densité 15°C : 0,640-0,645
Distille entre 35°-50°C

Type Pechelbronn [171] :

Densité 15°C : 0,690-0,705
Distillation A.S.T.M.- A.F.N.O.R. :
moins de 5 p. 100 avant 65°C.
plus de 95 p. 100 avant 80°C.
essai sulfurique à 20 p. 100 d'oléum :
moins de 2 p. 100 éliminé.

Température de miscibilité dans l'aniline pour volumes égaux : 61-62°C.

L'éther de pétrole que nous avons employé présente les caractéristiques suivantes :

Densité 15°C-0,643

Fractionnement. A.S.T.M.-A.F.N.O.R.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 | goutte | à 30°C | |
| 2 | cm³ | 34 | |
| 5 | — | 35 | |
| 10 | — | 35,5 | distillat total 97,5 p. 100 |
| 15 | — | 36,5 | pertes 1 |
| 20 | — | 37°C | résidu 1,5 |
| 25 | — | 37 | point sec 61 |
| 30 | — | 37,5 | gommes potentielles : inf. à 2 p. 100 |
| 35 | — | 37,5 | (exprimées en amylène). |
| 40 | — | 38 | |
| 45 | — | 38°,5 | |
| 50 | — | 39 | |
| 60 | — | 40 | |
| 70 | — | 41,5 | |
| 80 | — | 44 | |
| 90 | — | 49 | |
| 95 | — | 55 | |

## Calcaire bitumineux de la région comprise entre Homs et Palmyre.

Les échantillons que nous avons étudiés proviennent de la région, voisine du Djebel Tias, correspondant au permis de recherche accordé à M. Capdejelle le 22 janvier 1934.

La roche bitumineuse est noire et fortement imprégnée de bitume. C'est un calcaire phosphaté, à faible teneur en fer. Sa cassure est régulière. Il a une odeur bitumineuse très prononcée. On y a rencontré quelques gros coquillages. Cette région a été d'ailleurs bien étudiée par les géologues Dubertret [172] et Muller [173].

Résultats analytiques :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Densité ..... | 1,757 | | |
| Pertes au feu ..... | 46,524 | — | 46,613 p. 100 |
| Cendres ..... | 53,476 | — | 53,387 — |
| | 100,000 | | 100,000 |

Humidité — méthode au xylène.

Trouvé ..... 1,856

a) *Partie minérale.*

Silice : 12,501 p. 100
11,825
12,112

soit une moyenne de 12,146.

Calcium exprimé en carbonate :
74,65 p. 100

b) *Extraction de la matière organique* complètement soluble dans le benzène et le sulfure de carbone.

1. A l'éther de pétrole en atmosphère inerte :

15,724 p. 100
16,252 —
17,314 —

soit en moyenne : 16,396.

Le produit obtenu est visqueux à la température ordinaire ; l'alcool à 85 p. 100 se colore à peine à son contact ; il semble bien que l'on soit en présence de malthènes.

2. Au benzène :

37,66 p. 100
36,13 —
37,16 —

soit en moyenne : 36,66.

3. Au sulfure de carbone : 37,251 p. 100.

Le produit brut d'extraction au benzène est un solide cassant et brillant. 5 $cm^3$ de solution benzénique, traitée par un grand excès d'éther de pétrole, laissent précipiter les asphaltènes caractéristiques. La matière organique de cette roche peut être considérée comme un mélange d'hydrocarbures des types malthènes et asphaltènes, avec une faible teneur en produits résineux, mais sans carbènes. La matière organique totale représente donc sensiblement les 37 p. 100 de la roche brute.

### Calcaire bitumineux de la région de Lattaquié.

Les imprégnations bitumineuses se trouvent dispersées dans toute la région, principalement à l'est de Lattaquié comme nous l'avons indiqué dans l'historique.

On y rencontre toute une série de calcaires plus ou moins imprégnés de bitume dont le point de fusion oscille entre 30 et 145°C. Ces roches sont tantôt noires, tantôt brun clair, suivant l'importance de l'imprégnation. Elles sont très riches en coquillages, et très souvent de nature dolomitique ; par exemple, des échantillons du Djebel Kfarieh, à environ 35 kilomètre de Lattaquié, présentent les caractères suivants :

| | | |
|---|---|---|
| Silice | 26 | p. 100 |
| Carbonate de magnésium | 4 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le benzène | 29,8 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le tétrachlorure de carbone | 19,20 | p. 100 |
| Bitume insoluble dans le tétrachlorure de carbone. | 10,1 | p. 100 |
| Matière minérale totale | 70,7 | p. 100 |

Un échantillon de couleur brun foncé, prélevé dans la concession actuelle de la Compagnie des Asphaltes et Pétroles de Lattaquié, au pied de l'abrupt sur lequel se trouve une maisonnette, présente la composition suivante :

a) *Partie organique :* 27 p. 100.

| | | |
|---|---|---|
| Bitume soluble dans le benzène | 27 | p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole | 7,4 | p. 100 |

La dissolution dans l'éther de pétrole a une forte fluorescence verdâtre et le résidu d'évaporation est visqueux. Le produit d'extraction du benzène est dur et cassant.

| | | |
|---|---|---|
| b) *Partie minérale* ..... | 73 | p. 100 |
| Silice ..... | 0,304 | p. 100 |
| Calcium exprimé en carbonate.. | 63,76 | p. 100 |
| Magnésium exprimé en carbonate. | 4,55 | p. 100 |

Un échantillon provenant d'un calcaire bitumineux et dolomitique du Djebel Khodre, présente des caractères analytiques à peu près semblables.

| | | |
|---|---|---|
| Matières organique ..... | 22,8 | p. 100 |
| Matière minérale ..... | 77,2 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le benzène.. | 22,8 | p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole ..... | 12,28 | p. 100 |

Ces différents résultats confirment ceux de Markwald dont nous avons parlé précédemment. Nous y ajouterons quelques chiffres déterminés par lui sur des échantillons de moindre imprégnation.

La roche de Millik renferme 11,27 p. 100 de bitume, dont
6,93 p. 100 soluble dans le tétrachlorure de carbone,
4,34 p. 100 insoluble dans le tétrachlorure de carbone.

La roche du Djebel Soulas renferme 6,99 p. 100 de bitume.

Celle de Dahana renferme de 10,7 à 12,3 p. 100 de bitume.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que les hydrocarbures des calcaires bitumineux de la région de Lattaquié peuvent se répartir en carbènes, asphaltènes, malthènes et plus ou moins de résines asphaltiques. Nous noterons également la présence d'ions magnésiens qui sont de vrais catalyseurs d'oxydation des composés sulfurés organiques.

### Grès bitumineux du Djebel Bichri.

Le Djebel Bichri fait partie d'un système montagneux de 250 kilomètres de long, situé au nord de la piste Palmyre-Deir ez Zor. Ce massif montagneux était pour ainsi dire inconnu ; l'explorateur Musil avait réuni cependant quelques renseignements sommaires. Du point de vue géologique, on ne connaissait rien de cette région jusqu'à l'important travail de Dubertret [174], auquel nous empruntons nos descrip-

tions. Le plus important gisement bitumineux se trouve dans la région d'Abou Kir, particulièrement dans la vallée appelée Ouadi Kir ou vallée du bitume.

« L'imprégnation de bitume porte principalement sur les bancs de grès intercalés dans le haut des calcaires crayeux burdigaliens ».

Deux petits affleurements se rencontrent à une vingtaine de kilomètres de là, sur le dôme de Chaffa, l'un entre les sommets nord et sud, l'autre dans le ravin contournant le sommet.

Les échantillons de grès que nous avons analysés sont brun noir et pulvérulents. Par suite du point de fusion peu élevé de ce malthe, certains échantillons présentent une série de bourrelets indiquant qu'il y a eu écoulement des composés plus fluides. La composition de ces exsudats ne représente donc pas une composition moyenne. Le bitume y est mou et laisse apercevoir une fluorescence verdâtre sous l'action des rayons solaires. Il se produit une résinification importante dont on peut se rendre compte par l'odeur âcre perçue au bout de quelque temps. Cette réaction est vraisemblablement dûe aux radiations ultra-violettes solaires, dont l'action sur le bitume est particulièrement intense en raison sans doute de la nature siliceuse de la roche qui leur est très perméable.

Les échantillons mous rencontrés, ont une croûte pulvérulente provenant d'une part, du passage des hydrocarbures solubles au stade insoluble du type malthène asphaltène, et d'autre part d'une certaine résinification.

*Résultats analytiques.* — L'analyse de la partie minérale ne présente aucun intérêt ; cette partie, essentiellement siliceuse, ne produit aucune effervescence sous l'action des acides forts et elle représente 87 p. 100 de la roche, contre 13 p. 100 de matière organique.

L'analyse de la matière organique nécessite la distinction de deux types d'échantillons : ceux où le bitume est pulvérulent et ceux où le bitume semble provenir d'un exsudat.

A. — *Grès bitumineux pulvérulent.*

| | | |
|---|---|---|
| Non bitume | 89,05 | |
| Bitume | 10,95 | |
| Bitume soluble dans le benzène | 10,361 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le tétrachlorure de carbone | 6,13 | p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole | 2,21 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le sulfure de carbone | 10,95 | p. 100 |

les constituants du bitume peuvent donc se répartir comme suit :

0,49 p. 100 insoluble dans le benzène et soluble dans le sulfure de carbone,
2,21 p. 100 de malthènes,
3,92 p. 100 d'asphaltènes,
4,23 p. 100 de carbènes,
Soit 10,95 de bitume total.

B. — *Grès bitumineux d'écoulement.*

| | | |
|---|---|---|
| Non bitume | 86,95 | |
| Bitume total | 13,05 | |
| Bitume soluble dans le benzène | 12,97 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le sulfure de carbone | 13,05 | p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole | 10,82 | p. 100 |
| Bitume dans le tétrachlorure de carbone | 12,95 | p. 100 |

Les constituants du bitume peuvent donc se répartir comme suit :

10,80 p. 100 de malthènes,
2,17 p. 100 d'asphaltènes.

L'extrait à l'éther de pétrole normal est rouge avec une fluorescence verdâtre très prononcée. C'est une huile visqueuse à la température ordinaire, ayant une odeur de résine.

Si l'on considère les résultats ci-dessus, on remarque immédiatement la teneur élevée en composés solubles dans l'éther de pétrole, qui nous fait songer à la présence d'un malthe ou pissasphalte, marquant ainsi un stade intermédiaire entre le pétrole et l'asphalte. Le « résidu de pétrole » [175] mentionné par Dubertret, peut très bien être compris dans ce sens.

Le bitume de cette région est d'une évolution asphaltique, moins poussée que tous ceux que nous avons rencontrés jusqu'ici, tant par ses constituants, que surtout par les produits de sa pyrogénation qui sont très différents des autres.

**Calcaire bitumineux et asphaltides de la région de Hasbaya.**

A. — *Gisement de Sohmor.*

Le gisement se trouve à 20 kilomètres environ au nord de Hasbaya, sur la piste militaire reliant le centre de Merjayoum à la plaine de la Békaa, sensiblement à la hauteur de Sohmor et à proximité des ruines d'une ancienne maison.

Vraisemblablement, le gisement de Ain et Tineh, signalé par Zummoffen [176], sur les dires des habitants, doit être identique. Le Ain el Tineh, près de Jerrud, signalé par Toll [177] ne serait-il pas le même ? Nous avons encore pu voir un puits indiquant une ancienne exploitation ; l'ouverture est creusée dans la pierre ainsi que les points d'appui du chevalet supportant le treuil, classique dans le pays. Le puits étant noyé, nous avons prélevé nos échantillons parmi les restes de l'ancienne exploitation, qui se trouvent disséminés autour du puits et dont les habitants se sont servis pour construire le mur destiné à retenir la terre.

La roche est un calcaire compact, irrégulièrement imprégné d'un bitume plus ou moins mou. Les échantillons, les plus riches en bitume, sont ceux constitués par un agrégat de petits morceaux liés entre eux par le bitume.

Ce gisement est sans importance pratique.

Résultats analytiques :

| | | |
|---|---|---|
| Non bitume | 89,4 | p. 100 |
| Bitume total | 10,60 | p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole | 3 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le benzène | 10,125 | p. 100 |
| Bitume soluble dans le chloroforme | 10,60 | p. 100 |
| humidité déterminée au xylol | 0,752 | p. 100 |
| Matières volatiles | 15,048 | p. 100 |
| Cendres | 84,10 | p. 100 |

### B. — *Asphaltite de Kaoukaba.*

La description de l'emplacement du gisement a été faite à propos des schistes de Hasbaya. Les échantillons que nous avons analysés nous ont été aimablement remis sur place par M. Nassib-Gobrill, le concessionnaire du gisement.

Nous avons trouvé des morceaux de schistes occlus totalement dans l'asphaltite compact. Nous rappellerons que la matière organique, insoluble dans les solvants, fait partie intégrante de la roche et s'est formé in-situ, et également qu'elle est antérieure au dépôt d'asphaltite. Etant donné la disposition du dépôt de bitume, nous pouvons dire, avec Dubertret, que l'asphaltite a été amené là, par les eaux d'infiltration, sous forme d'émulsion bitumineuse, rendue possible par la présence des roches calcaires de la région. La présence de petites

couches minces de carbonate de calcium cristallisé, sur les bords des échantillons déjà décrits, indique suffisamment l'existence de fissures dans lesquelles circulaient des eaux bicarbonatées. L'émulsion bitumineuse a dû se détruire sur place et les constituants durs, après floculation, se sont déposés, pendant que les autres, non floculés, ont pu imprégner la roche poreuse, ou ont été entraînés avec les eaux. Il est possible aussi, que l'émulsion bitumineuse, après sa rupture, ait subi les transformations sur place, par suite des dégagements de gaz carbonique amenant une modification de PH du milieu. Evidemment, il ne s'agit là que de simples possibilités.

Le bitume est d'un beau noir brillant, prenant des reflets bleutés avec le temps, sous l'influence de la lumière solaire. La cassure est conchoïdale, et son brillant est un critère de pureté ; les parties mates contiennent toujours plus de matières étrangères, constituées très souvent par la roche voisine dont la matière organique est insoluble dans les solvants. Les cendres atteignent alors 1,92 pour cent.

Résultats analytiques :

Densité, déterminée à la balance : 1,109 (± 0,002).

| | |
|---|---|
| Indice d'acide | 0,195 |
| Chiffre de Köttstorfer | 4,75 |
| Point de ramollissement | 139°C |
| Point de fusion (Ubbelhode) | 144-146°C |
| Matière organique | 99,812 |
| Matière étrangère (fer, oxydes) | 0,188 |
| Bitume soluble dans le tétrachlorure de carbone | 98,94 p. 100 |
| Bitume soluble dans le benzène | 99,81 p. 100 |
| Bitume soluble dans l'éther de pétrole | traces |

D'après ces résultats, on peut admettre que cet asphaltite est constitué presque uniquement par des hydrocarbures du type des asphaltènes très riches en soufre.

CHAPITRE IV.

# Pétrole.

Il est inutile d'insister sur l'importance actuelle du pétrole. Les discussions sur son origine continuent encore ; les uns admettent une origine minérale, les autres, une origine organique.

Le pétrole est connu depuis les temps les plus reculés. Dans certaines contrées, il passait pour être une divinité ; certains suintements enflammés constituaient un feu sacré. Ce n'est pourtant qu'à partir de 1859 que son exploitation devint industrielle. A cette date, le colonel Drake fit jaillir du pétrole, à Titusville (U.S.A.), du premier puits creusé avec un appareil de forage. Depuis, l'industrie du pétrole n'a cessé d'être en croissance continue.

Du point de vue chimique, les pétroles sont formés principalement d'hydrocarbures.

Leur nombre est considérable, ils peuvent cependant être partagés en quatre grandes classes :

1. les hydrocarbures acycliques saturés, méthaniques ou paraffiniques,

2. les hydrocarbures acycliques non saturés éthyléniques ou oléfiniques,

3 les hydrocarbures cycliques saturés de formule générale

$C^n H^{2n}$ (hydrocarbures naphténiques).

4. les hydrocarbures cycliques non saturés de formule

$C^n H^{2n-6}$ (hydrocarbures aromatiques).

A côté des différents hydrocarbures, on rencontre aussi dans les pétroles, des combinaisons comprenant :

carbone — hydrogène — soufre
carbone — hydrogène — oxygène
carbone — hydrogène — azote

En général, l'une des classes d'hydrocarbures ci-dessus prédomine et confère au pétrole ses propriétés caractéristiques. Aussi distingue-t-on pratiquement :

les pétroles paraffineux - à hydrocarbures acycliques saturés,

les pétroles asphaltiques — à hydrocarbures acycliques non saturés,

les pétroles naphténiques — à hydrocarbures cycliques,

les pétroles mixtes.

**Les suintements pétrolifères des Pays sous mandat français.**

On ne peut citer que deux suintements entrenus, l'un à Tchengen, dans la région d'Alexandrette, l'autre à l'entrée de Lattaquié à la pointe Alexis.

A titre de renseignement, nous signalerons, d'après Dubertret [178], les indices huileux très voisins de la frontière : celui du Djebel Sindjar se trouvant entre Jaffaria et Riran, et celui de Zakho, à proximité du Karatchok Dagh, à 35 kilomètres à l'est du Tigre.

Suintements de Tchengen :

Ils se trouvent à environ 18 kilomètres au sud-ouest d'Alexandrette et étaient connus depuis longtemps comme des suintements d'huile, suivant Blanckenhorn. C'est à la suite de nos travaux, quoique sommaires, que Dubertret et ses collaborateurs ont pu leur donner l'appellation de pétrole léger, dans différentes communications qu'ils ont eu l'occasion de faire à ce sujet.

Ces deux suintements émergent à cinq cents mètres l'un de l'autre : l'un presque dans le lit du torrent, l'autre au pied des buttes marneuses de l'endroit. A environ cent mètres de là, on remarque encore un tube de sondage de petit diamètre, effectué paraît-il en 1913 par une société allemande. Il semble que l'on ait effectué un forage n'ayant pas dépassé 60 mètres, suivant les dires de Gir, vieux chercheur de pétrole, dont nous apprécions l'expérience et avec lequel nous avons prélevé les échantillons étudiés.

Le matériel ayant servi à ce forage, se trouvant encore à proximité d'une maison voisine, nous avons pu nous rendre compte de sa faible puissance. Etait-ce un forage d'étude ? C'est notre avis ; nous avons peine à croire qu'il fut entrepris dans un but industriel.

Le suintement est très faible, c'est à peine si, en faisant un petit bassin avec la roche imprégnée, nous avons pu recueillir quelque 20 centimètres cubes de pétrole, sur une eau chlorurée et louche.

A deux kilomètres de là, dans le ravin de Zilli Tchaye, on peut remarquer des dégagements gazeux dont la combustion une fois amorcée persiste.

Nous n'avons pu analyser ces émanations, mais il s'agit certainement d'hydrocarbures gazeux, vraisemblablement de méthane. L'analyse pourrait peut-être aider à découvrir le suintement pétrolifère.

L'étude que nous avons faite est très sommaire et nous n'avons pas la prétention de donner des résultats définitifs.

Le pétrole recueilli a été en partie filtré par la roche très poreuse qu'il traverse et a déjà subi des modifications. Cependant, il s'agit bien de pétrole, et nous pouvons ajouter, de pétrole asphaltique paraffineux sulfuré, d'après les essais que nous avons pu effectuer.

Nous nous bornerons pour le moment, aux quelques données suivantes, nous réservant d'étudier plus complètement la question par la suite.

Résultats analytiques : le pétrole recueilli, légèrement émulsionné, a été lavé, puis centrifugé.

1. Pétrole de suintement :

Aspect : il est clair, fluide, avec fluorescence verte.

Densité à 15°C ..... 0,8216 — 0,8232
0,8205 — 0,8208
0,8770

Fractionnement A.S.T.M.

| | | |
|---|---|---|
| 1re goutte..... | 145° | Densité 15° |
| Distillat avant 150°C..... | 4,45 | p. 100 |
| Distillat avant 300°C..... | 62 | p. 100 |
| Soit essence ..... | 4,45 | p.100 |
| Kérosène ..... | 57,55 | p. 100 |

2. Pétrole d'imprégnation récupéré,

Densité 15° ..... 0,9126
0,9131
0,9128

Fractionnement A.S.T.M.

| | |
|---|---|
| 1re goutte à 230°C | |
| Distillat à 265 ..... | 4 p. 100 |
| Distillat à 270 ..... | 6 p. 100 |
| Distillat à 290 ..... | 9 p. 100 |
| Distillat à 300 ..... | 12 p. 100 |

Ces résultats permettent-ils de rapprocher ce pétrole de celui de Mésopotamie ?. Il serait prématuré de répondre ; cependant, l'étude de ce pétrole à la lumière de Wood, en utilisant la méthode classique de la tache, nous a permis, par comparaison avec des échantillons types de plusieurs pétroles d'origine, que Woog a bien voulu nous offrir gracieusement, de le rapprocher des pétroles de Mésopotamie. L'un et l'autre présentent une tache café au lait clair, bordée en bleu.

CHAPITRE V.

# Analyse élémentaire de la matière organique des roches bitumineuses.

## I. — Dosage du carbone et de l'hydrogène.

On ne rencontre presque pas de difficultés pour l'analyse des asphaltes, lignites et pétroles, mais il n'en est pas de même pour celle des roches bitumineuses dont la matière organique est insoluble dans les solvants, les schistes par exemple. La difficulté provient de la mise en liberté de l'anhydride carbonique des carbonates minéraux, ce qui nécessite un traitement préalable aux acides.

Les travaux de Gault et de Nicloux [179] sur les schistes d'Autun, ont montré que les résultats irréguliers, obtenus par la macro-méthode de Liebig, provenaient sans doute de la formation de carbures légers et surtout de la nature de la matière organique, particulièrement difficile à brûler.

Pour obtenir des résultats corrects, il convient d'effectuer la combustion dans un tube de quartz permettant de chauffer plus fortement ; il faut aussi augmenter la durée de chauffage, de sorte qu'une combustion exige 4 à 5 heures au lieu de 3.

Les auteurs ont obtenu de très bons résultats avec la micro-méthode de Pregl qu'ils ont plus ou moins modifiée.

***Méthode de Heslinga*** [180] ***modifiée.*** — Cette méthode n'est en quelque sorte qu'une modification de celle de Dennstedt [181] dans laquelle la combustion se fait dans un tube de quartz de 30 centimètres de longueur, sans apport d'oxydant, mais simplement en présence de platine agissant comme catalyseur.

Baumert [182] préconise l'amiante imprégné d'oxyde de cuivre, tandis que Jacobsen [183] recommande le palladium et Simon [184] le bichromate d'argent dont il détermine la quantité utilisée par dosage du bichromate restant.

Dans l'impossibilité où nous nous trouvions, d'employer la méthode classique de Liebig pour le dosage du carbone et de l'hydrogène, nous nous sommes adressé à la semi micro-analyse de Heslinga. L'emploi d'une telle méthode exigeait une étude de mise au point.

Nous rappelerons d'abord le principe, d'après la traduction des publications hollandaises, traitant de ce sujet, par Kahane [185]. La matière organique, placée dans un tube à combustion de 320 millimètres de long, sur 6 de diamètre, est chauffée dans un courant d'air jusqu'à décomposition. Les gaz et les vapeurs dégagés sont complètement oxydés en traversant une colonne de 6 centimètres de bioxyde de manganèse, maintenue entre 400° et 450°, dans un four cylindrique de 120 × 60 mm. Les produits d'oxydation sont retenus dans les tubes absorbeurs ordinaires.

Le bioxyde de manganèse remplace ici l'oxyde de cuivre de la méthode de Liebig.

Lavoisier recommandait déjà son emploi dans l'analyse, avec l'oxyde de mercure, mais les travaux de Gay-Lussac [186] sont venus consacrer définitivement l'oxyde de cuivre parce que plus stable à la chaleur et surtout d'une préparation moins délicate tout en ayant une durée d'action beaucoup plus longue.

Si nous avons été amené à faire quelques petites modifications de détails dans la technique opératoire, c'est en raison de la nature de la matière organique des asphaltes qui donne facilement des produits de pyrogénation éminemment explosifs en présence d'oxygène.

Griffing et Alsberg [187] après deux années d'expérience de la méthode, montrent dans un article de vulgarisation, que la microbalance n'est pas nécessaire ; nous partageons pleinement leur manière de voir et avec eux nous pensons qu'il suffit d'une balance sensible au 0 mg.,1 et de plus, nous avons acquis la conviction que les dimensions de l'appareil ne sont pas d'une importance capitale.

L'appareil qui sert à l'analyse est reproduit dans la figure 3.

Le mélange air et oxygène est effectué dans le flacon B. La pression et la vitesse des gaz à l'intérieur de tout le dispositif sont assurées par le flacon A, rempli d'eau, placé à un mètre au-dessus de B. L'air et l'oxygène sont desséchés et décarbonatés en H en traversant d'abord deux tubes garnis de soude caustique et deux autres de chlorure de calcium fondu ; ils

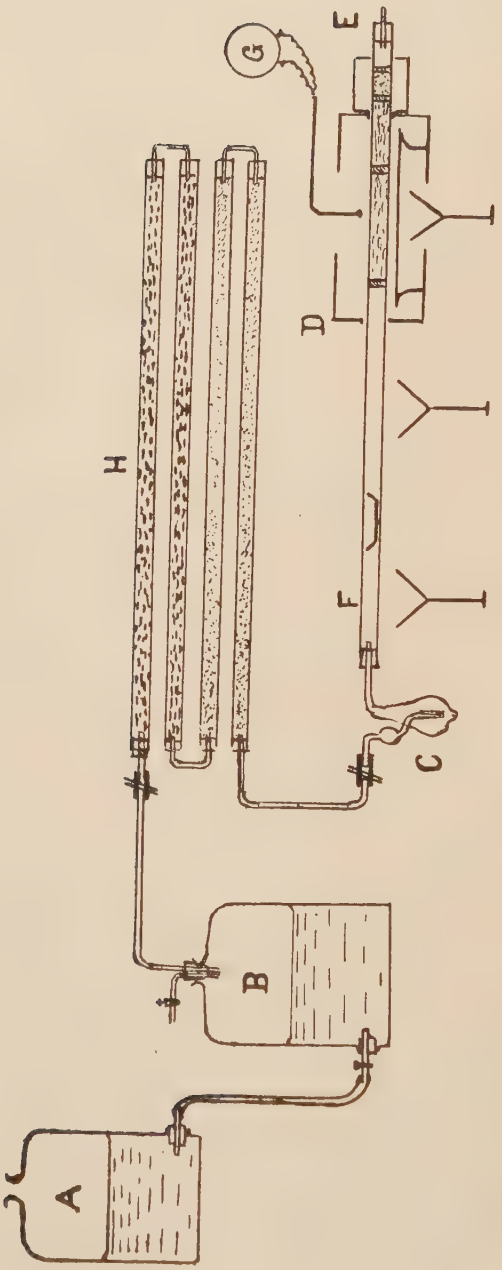



FIGURE 3.

Appareil servant à l'analyse.

arrivent ensuite dans l'indicateur de vitesse C, à acide sulfurique concentré, traversent le tube à combustion F-E, maintenu dans l'axe du four D, et passent dans les absorbeurs placés à la suite de E.

*Le tube à combustion*, au début de nos expériences, mesurait 350 mm. de longueur et avait un diamètre de 8 mm. intérieur ; mais malgré tous nos efforts, les résultats n'étaient pas satisfaisants. La substance n'était pas brûlée complètement et il était impossible de déplacer le four vers la droite du tube, de façon à porter l'extrémité gauche de la colonne de bioxyde de manganèse à une température suffisante pour brûler les dernières traces de carbone, car on amenait ainsi les produits de fixation du soufre et de l'azote à leur température de décomposition. Finalement, en employant un tube de 450 mm. de long, nous amenions la substance à un degré de décomposition tel que l'oxydation était rendue complète au contact du catalyseur.

*La nacelle employée* est en platine, elle fut réalisée en partant d'une feuille rectangulaire que nous avons pliée, suivant les bisectrices de chaque angle, jusqu'à leur point d'intersection. On obtient ainsi après quelques retouches, une nacelle bien suffisante pour contenir la substance. Il convient cependant de ne pas trop accuser les plis, un rapprochement excessif du platine rendrait plus difficile la combustion du carbone.

*Le four* (fig. 4) est tout simplement constitué par un cylindre de tôle mince, dont les deux bases, également en tôle, portent en leur centre deux ouvertures de 15 mm. de diamètre, permettant le libre passage du tube à combustion. A l'intérieur se trouve un pare-flamme, en forme de gouttière, évitant une surchauffe du tube en étalant la flamme d'un bec papillon, ce qui disperse uniformément la chaleur dans tout le four. C'est évidemment la partie la plus délicate à réaliser, car, si pour une raison quelconque, la flamme vient à lécher une portion du tube à combustion, il se produit une irrégularité de passage des gaz à l'intérieur, ou même, un arrêt momentané peut être provoqué, pouvant entraîner un retour des gaz vers la nacelle et apporter ainsi une perturbation dans la marche des produits gazeux, qui doit être très régulière.

Le four est complètement recouvert de carton d'amiante silicaté, il porte en outre à sa partie inférieure une ouverture rectangulaire de 59 mm. de long et 15 de large, permettant le passage du bec papillon, et à sa partie supérieure, trois ouver-

tures dont l'une est rectangulaire (30 × 10 mm.) et les deux autres rondes (6 et 8 mm.). On trouvera les autres cotes sur le croquis de détails, à l'échelle (0 cm.,8 pour 1 centimètre) (fig. 5).

*Etant donnée la présence de soufre et d'azote dans la matière organique à analyser, il était nécessaire d'envisager leur fixation dans le tube à combustion.*

De nombreux agents de fixation ont été proposés, nous avons utilisé le bioxyde de manganèse et un mélange de bioxyde de plomb et de minium [188] que l'on maintient entre 160° et 180°.

Les composés du soufre prenant naissance au cours de la combustion, sont retenus d'après Heslinga, par le bioxyde de manganèse, et les composés oxygénés de l'azote, par le bioxyde de plomb.

Dès 1834, Henry [189] préconisait le bioxyde de plomb comme fixateur du soufre tandis que Kopfer [190] en 1878 le recommandait pour retenir l'azote.

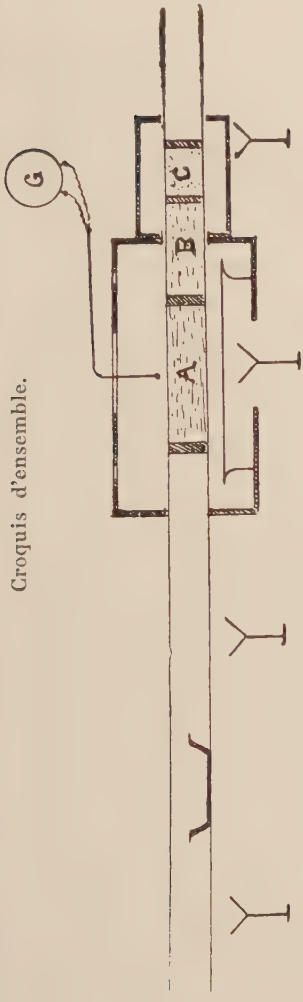
Perkin est le premier qui ait signalé l'emploi du bioxyde de manganèse comme agent de fixation de l'azote, mais ce n'est qu'avec les travaux de Dennstedt et Hassler [192] que l'emploi du bioxyde de manganèse et du bioxyde de plomb devient définitif pour retenir indifféremment le soufre et l'azote.

L'emploi du bioxyde de plomb entre 160° et 180° avait soulevé une objection de la part de Weil [193] qui prétendit que ce bioxyde pouvait retenir une petite quantité de gaz carbonique, mais ici encore ,Dennstedt et Hassler [194] ont démontré qu'il n'y avait aucune absorption de gaz carbonique entre 100° et 350°.

Depuis, l'emploi du bioxyde de manganèse a été confirmé par Granacher [195] et Pregl [196].

Pour maintenir le mélange fixateur de soufre et d'azote à une température comprise entre 160° et 180°, Heslinga propose simplement de placer autour du tube un petit rouleau de clinquant, dont une extrémité pénètre un peu dans le four (côté des absorbeurs). Il est difficile de cette façon d'obtenir une température constante, ce qui est pourtant indispensable ; très souvent, elle s'écartait des limites 160-180°. En effet, si l'on maintient le four à 400° et qu'on dispose autour du tube un rouleau constitué par une simple feuille de clinquant d'une longueur de 4 cm. et pénétrant d'un demi-centimètre dans le

four, la température dans la région entourée de clinquant n'est après 20 minutes que de 140°. Si l'on augmente l'épaisseur du rouleau de clinquant, la température intérieure est voisine de 165° après 15 minutes, et continue à monter régulièrement pour dépasser bientôt 185°, pour une pénétration dans le four, de 0,5 à 1 centimètre.




Croquis d'ensemble.

FIGURE 4.

FIGURE 6.

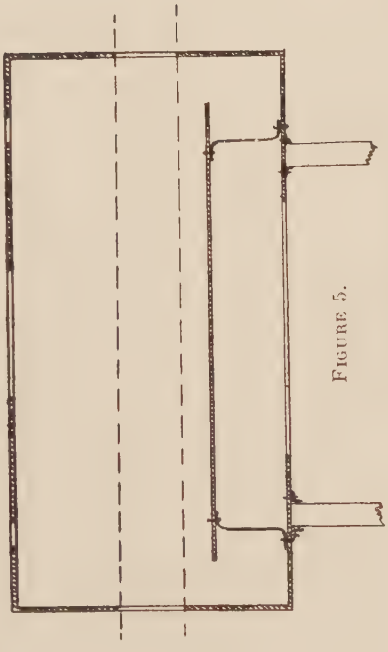


FIGURE 5.

Four et Etuve · échelle : 8 mm. P. cm.

Pour suppléer à ce dispositif trop sommaire, WILSON et KING-HSIEN [197] préconisent un appareil chauffé par des vapeurs de cymène bouillant à 175°. Evidemment ce moyen est excellent, mais de réalisation difficile.

Dans nos essais, nous avons utilisé une petite étuve à air chaud, fixée à volonté sur le four. La température s'y trouve établie automatiquement ; à l'intérieur du tube (fig. 4) elle oscille entre 160° et 170° en C, pour une température du four variant entre 410° et 420°.

*L'étuve* fig. 6 est constituée par un cylindre en tôle d'aluminium très mince, de 40 mm. de long sur 32 mm. de diamètre, ayant une ouverture de 8 mm. servant soit au passage d'un thermomètre, soit au réglage de la température en cas de variations accidentelles au cours de l'opération. Les deux bases du cylindre présentent aussi deux ouvertures permettant le libre passage du tube à combustion. L'une de ces bases comporte une partie légèrement tronconique servant à fixer l'étuve au four. Le tout est recouvert d'amiante silicaté.

Le pouvoir oxydant du bioxyde de manganèse dépend du mode de préparation ; il n'est donc pas étonnant que chaque auteur en propose un différent.

Heslinga le prépare suivant la technique de Mlle Sauerbier [198] par réduction d'une solution de permanganate de potassium par le sulfate manganeux en milieu azotique.

Griffing et Alsberg [199] partent du permanganate de calcium, tandis que Wilson et King [200] préconisent la réduction à froid du permanganate d'ammonium par l'alcool méthylique.

Le bioxyde de manganèse obtenu par précipitation, se trouvant à l'état colloïdal, est un mélange puisque d'une part, les particules colloïdales ont un degré d'oxydation qui ne correspond pas à la formule $MnO_2$, et d'autre part, ce même degré d'oxydation se modifie encore pendant la déshydratation.

Nous avons donc comme oxydant, un mélange d'oxydes de manganèse, dont la température et la facilité de réduction varient avec chaque oxyde. Le pouvoir oxydant du mélange est fonction de sa composition qui dépend du mode de préparation.

*Notre bioxyde* est préparé par réduction du permanganate de potassium par le sulfate manganeux en milieu azotique. Nous nous sommes efforcé d'obtenir un produit très divisé dont nous avons augmenté le pouvoir oxydant par des radiations ultra-violettes avant déshydratation.

*Le garnissage du tube à combustion* est schématisé dans la figure 4 : nous avons essayé de disposer entre de petits tampons de fibre d'amiante, du bioxyde de manganèse en A et B,

soit en poudre soit en petits grains, et en C, du bioxyde de plomb, également en poudre et en petits grains, mais nous ne sommes pas arrivé à une régularité de passage suffisante des produits gazeux : il se produisait fréquemment des retours de gaz vers l'extrémité gauche du tube à combustion et même jusqu'à l'indicateur de vitesse à acide sulfurique, où il y avait carbonisation des carbures n'ayant pas encore été en contact avec le catalyseur.

Nous avons songé à placer un tampon de cuivre entre la nacelle et l'extrémité du tube comme le préconisent Griffing et Alsberg. Cette modification empêchait évidemment les retours, mais alors il s'est produit des différences de pression dans les diverses parties de l'appareil et très souvent, les colonnes de bioxyde de manganèse et de bioxyde de plomb se trouvaient chassées en avant par suite d'une perméabilité insuffisante. Nous avons essayé d'opérer avec des grains de catalyseur plus gros et des tampons de fibre d'amiante moins serrés ; nous obtenions des pourcentages de carbone et d'hydrogène irréguliers, occasionnés par un contact trop peu intime entre les gaz et le catalyseur.

Finalement, notre catalyseur a été très divisé et malaxé avec des fibres d'amiante calcinées au rouge, et conservées sur anhydride phosphorique.

Pour fixer le soufre et détruire les oxydes de l'azote, nous utilisons le mélange d'oxydes de plomb, obtenu en portant le bioxyde de plomb à une température de 400° à 450° dans un courant d'air et d'oxygène. Ce mélange est un meilleur fixateur comme l'ont démontré Dennstedt et Hassler [201]. Nous parlons de mélange d'oxydes, car d'après A. Colani [202], les données sur la décomposition du bioxyde de plomb par la chaleur sont encore assez contradictoires.

Le tube à combustion (fig. 4) est garni d'une première colonne A de bioxyde de manganèse, de 10 cm. maintenue par deux légers tampons de fibres d'amiante, puis d'une deuxième colonne B de bioxyde de manganèse de 3 cm., et enfin d'une troisième colonne C, de bioxyde de plomb, de 2 cm., retenue par un dernier tampon d'amiante.

Au cours d'une opération analytique, la température se répartit comme suit, de gauche à droite : 410°-420° en A, 182° à 185° en B à la limite du four, 175° à la partie de B dans l'étuve, puis 170° et 160° en C.

*Combustion.* — Les premières combustions de matières organiques asphaltiques, faites dans un courant d'air en présence d'un peu d'oxygène, nous ont donné des résultats trop faibles en carbone et en hydrogène, ces erreurs étaient dûes à une combustion incomplète. Nous avons alors essayé sans résultats appréciables, de chauffer les parties huileuses se trouvant entre la nacelle et le four, c'est à ce moment que nous avons constaté les retours de gaz.

Pour obtenir une combustion plus complète, la quantité d'oxygène a été augmentée par rapport à l'air, pour arriver finalement à un courant d'oxygène seul. La combustion était très rapide, mais pas assez cependant pour brûler complètement les carbures au fur et à mesure de la décomposition de la matière organique ; une partie, entraînée formait des mélanges détonnants et on percevait de petites explosions dans le tube.

Finalement, nous avons mélangé la substance avec une portion croissante de bioxyde de manganèse pendant que l'on diminuait la quantité d'oxygène jusqu'à absence complète d'explosion. Nous avons essayé sans succès de supprimer l'oxygène ; malgré la présence de bioxyde de manganèse, la combustion se faisait mal ou trop lentement.

Après bien des tâtonnements, nous avons pu obtenir des résultats très satisfaisants : la prise d'essai de matière organique est de l'ordre de 0 g.,035 à 0 g.,045 que l'on mélange intimement dans la nacelle à autant de bioxyde de manganèse activé et rigoureusement sec. On termine par une couche de bioxyde de manganèse seul. Le mélange gazeux comburant, traversant le tube, est dans le rapport de 1 partie d'air pour 2 d'oxygène.

Pour nous résumer, nous donnerons un exemple de combustion, en ne retenant que les détails importants de l'opération analytique :

Il est pesé exactement environ 0 g.,035 de matière organique asphaltique qu'on mélange avec autant de bioxyde de manganèse et qu'on place dans la nacelle. Il faut ajouter environ 0 g.,05 de bioxyde de manganèse seul, que l'on répartit également sur toute la surface du mélange précédent. La nacelle est mise dans le tube préalablement garni et placé dans le four dans la position indiquée fig. 4. Le tube à combustion est relié à C et l'on fait passer le mélange comburant à une vitesse de une à deux bulles normales par seconde. Le four est

allumé et on suit l'élévation de température au galvanomètre G ; lorsqu'il est chaud, c'est-à-dire quand le galvanomètre indique 420°, on déplace le four de 5 à 6 cm. vers la gauche du tube. Le bioxyde de plomb se trouve ainsi porté à la température de 420°, que l'on maintient pendant 5 minutes. On ramène le four à sa position primitive et au bout de quelques minutes, on relie le tube à combustion avec les absorbeurs à ponce sulfurique pour l'eau, et à potasse pour le gaz carbonique. On chauffe alors la partie du tube comprise entre la nacelle et le bouchon de caoutchouc, à une température légèrement inférieure à celle de ramollissement du pyrex, en disposant une petite feuille de clinquant autour du tube. On amène ensuite la partie comprise entre le four et la nacelle à une température voisine du ramollissement du pyrex, que l'on maintient pendant toute la durée de l'analyse.

Si l'on remarque une légère diminution de vitesse de gaz au cours de ces manipulations, il convient d'attendre quelques minutes, et si la vitesse de passage du mélange air-oxygène ne reprend pas son allure normale, il convient d'ouvrir très légèrement la clé de réglage d'arrivée d'eau dans le flacon B.

Dans tous les cas, il est recommandé d'augmenter la vitesse de passage du mélange comburant un peu avant de chauffer la substance, pour compenser la diminution de vitesse qui se produit toujours au moment où la substance commence à brûler. La substance est chauffée lentement à partir du côté gauche de la nacelle. Il faut s'arrêter dès qu'on voit se produire des vapeurs blanches dans le tube. Quelques secondes après, on voit la combustion s'amorcer d'elle-même et se propager lentement. On remarque alors dans la partie du tube au-dessus de la nacelle, une faible condensation d'huile qui carbonise rapidement.

Lorsque la carbonisation est terminée, c'est-à-dire au moment où l'on cesse d'apercevoir des produits huileux se condenser, il convient d'augmenter l'intensité du chauffage, mais en commençant à gauche de la nacelle. Le carbone brûle assez rapidement, tant dans la nacelle que dans le tube, et d'une façon régulière. Lorsque le tube à combustion est parfaitement net, la combustion est terminée. Maintenir encore 3 à 5 minutes la nacelle à la température du rouge, en accélérant un peu le débit du mélange comburant. L'opération est terminée lorsqu'un petit rouleau de papier filtre en ignition se rallume à l'extrémité du tube témoin des absorbeurs.

### II. — Dosage de l'azote par la méthode de Heslinga.

Nous avons effectué le dosage de l'azote, par oxydation de la matière organique, avec le bioxyde de manganèse comme oxydant [203] ; et l'azote est recueilli dans un azotomètre. Cette méthode n'est autre que celle de Dumas [204] modifiée : l'oxyde de cuivre est ici remplacé par le bioxyde de manganèse.

En plus de l'anhydride carbonique et de l'eau, la combustion de substances azotées fournit essentiellement, en présence de bioxyde de manganèse, de l'azote élémentaire, avec de faibles traces d'oxyde d'azote dont la réduction peut se faire aisément.

Nous avons utilisé le même dispositif que pour le dosage du carbone, mais en employant un tube encore plus long, de façon à disposer un petit rouleau de cuivre réduit par l'aldéhyde formique, selon Melsens [205]. Ce rouleau mesure huit centimètres de longueur. S'il a pour effet de réduire les traces d'oxyde d'azote formé pendant la combustion, il agit aussi comme fixateur de l'oxygène qui peut prendre naissance dans la décomposition du bioxyde de manganèse ; décomposition qui se produit déjà vers 420° pour être appréciable au-dessus de 450°.

Le courant de gaz carbonique est préparé par chauffage d'un tube de pyrex contenant du bicarbonate de sodium.

Le soufre, se trouvant en quantité notable dans les produits que nous avons traités, diminue considérablement la précision de la méthode qui s'était montrée rigoureusement exacte dans les déterminations préliminaires de mise au point effectuées sur de l'urée.

En tenant compte des remarques de Meyer et Stadier [206], nous avons augmenté la couche de bioxyde de manganèse qui doit retenir le soufre, et l'avons amenée à 5 centimètres.

### Dosage du soufre.

Le problème du soufre dans les combustibles est d'une importance capitale ; il a fait l'objet de nombreuses recherches. Le soufre, suivant la forme sous laquelle il est combiné, peut agir différemment au cours de la décomposition des produits qui le renferment.

On doit distinguer le soufre de la partie minérale et celui de la matière organique. Le soufre minéral provient des pyrites et des sulfates tandis que le soufre organique se trouve réparti différemment suivant les constituants.

Dans les asphaltes, les carbènes contiennent plus de soufre que les asphaltènes, et ceux-ci, plus que les malthènes ; les résines en contiennent toujours une certaine proportion.

Dans les schistes, la question est d'autant plus difficile que la nature de la matière organique est peu connue. Parr et Poweil [207], dans leur étude sur les charbons, distinguent le soufre résinique extrait par le phénol à 145°, et le soufre humique qui ne l'est pas. Harding [208] et ses collaborateurs ont appliqué les données de Parr aux schistes américains d'Utah et de Névada, tandis que Blom [209] a étudié ceux du Transvaal.

On peut résumer leurs travaux en donnant les résultats suivants en soufre organique [210] :

Névada : soufre total 0,95, résinique 0,0, humique 0,95 p. 100
Utah : soufre total 0,65, résinique 0,005. humique 0,645 p. 100
Transvaal soufre total 0,35, résinique 0,035, humique 0,315 p. 100

Nous ne pensons pas que la détermination du soufre résinique ait une grande importance, les chiffres de ce tableau en témoignent. Narbutt [211] l'avait jugée impossible. Nous partageons d'autant plus l'opinion de Marecaux sur l'inutilité de cette détermination, que nous ne sommes pas convaincu de l'efficacité de la méthode.

Nous rappelons que le schiste de Kaldoun renferme 11,75 p. 100 de matière organique, dont 47,5 p. 100 sont transformables en produits solubles dans la pyridine.

Le traitement phénolique de la matière organique de ce schiste ne donne absolument rien comme résidu ; il semble donc que le soufre soit uniquement sous la forme humique ; cependant l'extrait benzénique renferme 11,4 p. 100 de soufre et la matière organique 5,31 p. 100. Nous avons trouvé, rapportant ces chiffres à la roche brute :

| | |
|---|---|
| Soufre minéral | 0,537 p. 100 |
| Soufre organique | 0,623 p. 100 |
| Soufre total | 1,160 p. 100 |

Pour 0,623 de soufre organique :

| | |
|---|---|
| — dans les produits humiques transformables, par la fusion alcaline | 0,214 |
| — dans l'extrait benzénique | 0,171 |
| — composés non transformés | 0,238 |

La détermination du soufre organique peut se faire avec assez de précision sur la matière organique isolée par dissolution de la partie minérale, à la seule condition que la matière organique obtenue ne contienne pas trop de cendres, ce qui parfois est assez difficile à réaliser.

Toutes les méthodes de détermination du soufre sont basées sur son oxydation en acide sulfurique, que l'on dose ensuite par pesée ou volumétriquement. Parmi les nombreuses méthodes, nous avons utilisé dans certains cas celle d'Eschka, mais surtout la détermination à la bombe.

***Méthode d'Eschka*** [212]. — Elle est suffisamment connue pour qu'il soit permis de ne pas en reprendre la description. Elle a subi des modifications de détails concernant l'estimation du sulfate alcalin formé.

Aronov [213] incinère au moufle 1 gramme de charbon avec 3 grammes du mélange d'Eschka (2 p. OMg et 1 p. carbonate de soufre anhydre). Après une heure, il reprend par l'eau, puis oxyde le filtrat par de l'eau oxygénée ; après ébullition, et évaporation partielle, il ajoute un excès d'une solution 0,2 N de chlorure de baryum, et titre l'excès par une solution 0,2 N de carbonate de sodium.

Au lieu d'employer le mélange d'Eschka, nous avons quelquefois utilisé, parmi les nombreux mélanges recommandés, le bioxyde de sodium, associé au carbonate de sodium anhydre, que préconise Hochnel-Kassner [214]. Il est évidemment plus actif et permet de décomposer les sulfo-acides aromatiques [215] qui, autrement, sont très difficiles à analyser [216] ; mais par contre il détonne, si l'on chauffe trop rapidement au début de l'opération analytique. Il est indispensable aussi d'ajouter l'eau de brome avant de sortir le creuset de nickel, de façon à oxyder en sulfate, le sulfure de nickel formé qui, insoluble, pourrait rester sur le filtre.

On a beaucoup critiqué ces méthodes en disant qu'au cours de l'oxydation, il peut se dégager des composés volatils échappant ainsi à l'analyse.

***Méthode à la bombe de Berthelot*** [217]. — Pour ne pas employer une bombe, souvent on recommande la méthode de Hempel [218] dont l'appareillage a été modifié récemment par Hauser [219]. Elle consiste à brûler la substance sulfurée, dans un flacon de cinq à six litres de contenance, dans de l'oxygène. La combustion terminée, on ajoute une solution à

10 p. 100 de peroxyde de sodium, on acidule par l'acide chlorhydrique et précipite par le chlorure de baryum. Marcusson [220] préfère utiliser l'eau de brome au lieu du peroxyde de sodium.

Cette méthode n'est pas rigoureuse surtout lorsqu'il s'agit de schiste ou d'asphalte. Il vaut mieux effectuer la combustion dans une bombe, sous une pression de 10 atmosphères pour l'essence, 15 pour l'huile lampante, 18 pour le gazoïl, 20 pour les huiles de graissage, 25 pour les brais, charbons, cokes, asphaltes, et nous ajouterons 30 pour les schistes.

La littérature est très riche en modifications de cette méthode : pour les uns, il convient d'opérer à une pression plus élevée encore ; pour d'autres, on reçoit les gaz brûlés dans une solution de carbonate de sodium. En somme, ces modifications ne s'adressent qu'à la façon de doser l'acide sulfurique formé, ou même, ne portent que sur le choix de l'oxydant destiné à faire passer les sulfures à l'état de sulfates.

*Nous avons opéré comme suit :*

*a*) la bombe utilisée est en acier spécial entièrement inoxydable. On place dans la nacelle de quartz 0,2 à 1 gramme de substance, finement pulvérisée dans le cas des schistes, et mélangée à un peu de camphre, suivant Berthelot, malgré les récents travaux de Weisselberg [221] préconisant le xylène ou le toluène. Lorsqu'il s'agit de pétrole ou d'asphalte, l'addition de camphre est inutile.

*b*) On ajoute dans la bombe 5 centimètres cubes d'une solution de soude à 10 p. 100, et quelques gouttes d'eau de brome à faible concentration ; la soude a pour effet d'absorber les gaz de combustion, tandis que l'hypobromite rend le milieu oxydant : les sulfures sont transformées en sulfates, l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique et surtout, les sulfonates aromatiques sont ramenés à l'état de sulfates. Cependant, il ne faut pas employer trop d'eau de brome, sinon, dans le liquide recueilli dans la bombe on remarque du soufre colloïdal qui, par conséquent, échappe au dosage et fait que les résultats sont trop faibles. Ces remarques nous ont été dictées lors de l'expérimentation de la méthode sur le sulfonal où nous avons trouvé d'abord 25 p. 100 de soufre au lieu de 28,07.

*c*) L'allumage est produit dans l'oxygène se trouvant à 20 ou 30 atmosphères suivant qu'il s'agit ou non, d'asphalte ou de schiste.

*d*) Après 20 minutes d'attente, on ouvre la bombe et laisse échapper lentement les gaz brûlés dans lesquels il convient de vérifier l'absence de tout produit sulfuré par les réactifs classiques. Le contenu de la bombe est versé dans une fiole conique et reçoit également les eaux de rinçage. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique en quantité suffisante pour décomposer le carbonate formé et libérer le brome. Dans le cas où l'on n'apercevrait pas de vapeurs rougeâtres, il conviendrait d'ajouter quelques centimètres cubes d'eau oxygénée pour parfaire l'oxydation. On porte à l'ébullition et précipite par le chlorure de baryum.

## RÉSULTATS ANALYTIQUES CONCERNANT LES ROCHES ASPHALTIQUES.

Les auteurs qui ont donné des résultats d'analyse, ne semblent pas être parfaitement d'accord. On retrouve en effet la même analyse attribuée à des asphaltes de plusieurs régions différentes.

Toll [222] donne l'analyse A, effectuée par Jacunski, comme celle d'un asphalte de la région d'Alexandrette, Abraham [223] l'attribue à un asphalte B, de la région de Hasbaya et Rabatte [224] à tous les asphaltes de Syrie, C.

| | A | B | C |
|---|---|---|---|
| C | 77,18 p. 100 | 77,18 | 77,18 |
| H | 9,07 | 9,07 | 9,07 |
| S | 9,40 | 0,40 | 0,40 |
| N | 2,10 | 2,10 | 2,10 |
| Matière minérale | 0,50 | 0,50 | 0,50 |

Nous relèverons simplement une faute d'impression qui s'est glissée malencontreusement au sujet du soufre car nous n'avons jamais rencontré, au cours de nos déterminations, une teneur aussi faible.

### I) Asphaltite de Hasbaya.

| | I | II |
|---|---|---|
| C | 80,570 | 79,720 |
| H | 9,253 | 9,630 |
| S | 9,852 | 10,225 |
| N | 0,325 | 0,425 |

### II) Calcaires bitumineux.

Les analyses qui suivent se rapportent au bitume isolé par le benzène ; le soufre minéral a été déterminé par la méthode d'Eschka et le soufre organique par la méthode de la bombe.

a) *Région du Djebel Tias* (entre Homs et Palmyre) :

| | Bitume brut | Roche brute (36,6 p. 100 bit.) |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 79,202 | 28,914 |
| H | 9,193 | 3,363 |
| S | 9,215 | 3,684 |
| O | 1,033 | 0,376 |
| N | 1,357 | 0,490 |
| Soufre minéral | | 0,317 |
| Soufre organique | | 3,684 |

b) *Région de Lattaquié :*

| | Bitume brut (Echantillon 1) | Bitume brut (Echantillon 2) | Roche brute (Ech. 1 - 22,8 p. 100 bit.) |
|---|---|---|---|
| | — | — | — |
| C | 80,815 | 77,59 | 18,426 |
| H | 10,100 | 10,2 | 2,303 |
| S | 6,328 | 8,456 | 1,442 |
| O | 0,905 | 1,66 | 0,206 |
| N | 1,852 | 2,16 | 0,422 |
| Soufre organique | | | 1,442 |
| Soufre minéral | | | 0,215 |

c) *Région du Djebel Bichri :*

| | Bitume brut (échant. d'écoulement) | Roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 84,452 | 10,779 |
| H | 10,365 | 1,347 |
| S | 3,850 | 0,500 |
| O | 1,02 | 0,133 |
| N | 0,315 | 0,041 |

d) *Région de Sohmor :*

| | Bitume brut | Roche brute (10,6 p. 100 bit.) |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 77,701 | 8,236 |
| H | 9,65 | 1,023 |
| S | 10,423 | 1,105 |
| O | 0,376 | 0,040 |
| N | 1,85 | 0,196 |

### III) Lignites.

a) *Région de Kaitoulé :*

| | |
|---|---|
| C | 49,62 |
| H | 3,70 |
| S | 5,35 |
| O | 10,93 |
| N | 0,46 |
| Cendres | 23,66 |
| Humidité | 6,28 |
| | 100,00 |

b) *Région de Blouza :*

| | |
|---|---|
| C | 54,013 |
| H | 4,31 |
| S | 3,15 |
| O-N | 14,01 |
| Humidité | 5,72 |
| Cendres | 18,80 |
| | 100,00 |

### IV) Schistes.

a) *Région de Kaldoun :*

| | Matière organique | Résultats rapportés à la roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 72,15 | 8,355 |
| H | 8,55 | 0,990 |
| O-N | 12,78 | 1,480 |
| S | 6,52 | 0,755 |
| *Soufre* total (roche brute) | | 1,165 p. 100 |
| Extrait benzénique | | 11,40 p. 100 |
| Produits présumés humiques | | 0,595 p. 100 |
| Matière organique isolée | | 6,52 p. 100 |

b) *Région de Djezzin :*

| | Matière organique | Résultats rapportés à la roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 73,02 | 12,662 |
| H | 9,15 | 1,587 |
| O | 13 | 2,254 |
| N | 3,05 | 0,529 |
| S | 1,78 | 0,309 |

c) *Région de Srifa :*

| | Matière organique | Résultats rapportés à la roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 72,15 | 5,519 |
| H | 8,95 | 0,685 |
| O | 10,35 | 0,792 |
| N | 4,55 | 0,348 |
| S | 4 | 0,306 |

d) *Région de Hasbaya :*

| | Matière organique | Résultats rapportés à la roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 75,4 | 13,308 |
| H | 9,2 | 1,624 |
| O | 10,02 | 1,769 |
| N | 3,85 | 0,679 |
| S | 1,53 | 0,270 |

e) *Région de Kfar Sélouane :*

| | Matière organique | Résultats rapportés à la roche brute |
|---|---|---|
| | — | — |
| C | 74,15 | 20,562 |
| H | 8,75 | 2,426 |
| O | 12,32 | 3,416 |
| N | 3,50 | 0,971 |
| S | 1,28 | 0,355 |

| | | |
|---|---|---|
| Soufre total | 1,5 | p. 100 |
| Soufre minéral | 0,945 | p. 100 |
| Soufre organique | 0,355 | p. 100 |

A. Composition de 100 gr. de roche brute.

| Régions | Humidité | Matières volatiles | Carbone fixe | Perte au feu | Cendres | Matières organiques | Matières org. solubles $C_6H_6$ | Matières minérales | $SiO_2$ | $CO_3Ca$ | Divers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kaldoun | 1,07 | | | 27,93 | 71 | 11,58 | (1)1,46 | 88,42 | 14,85 | 69,3 | densité 2,2. |
| Hasbaya | 1,419 | | | 25,58 | 73 | 17,65 | (2)5,12 | 82,35 | 1,8 | 75,3 | densité 1,836 |
| Doumar | 3,87 | | | | | 4,14 | 1,25 | 95,86 | 3,35 | 73,2 | $Al_2O_3$ 1,48. |
| Srifa | 3,95 | 12,38 | 5,76 | | 67,91 | 7,65 | 1,12 | 92,35 | 0,93 | 62,4 | |
| Makaren | 4,52 | | 6,35 | | 72,28 | 4,10 | | 95,90 | 9 | 66,15 | |
| Djezzin | 6,49 | | | 13,96 | 74,15 | 17,34 | 1,11 | 82,66 | 44,65 | | $SiO_2$ libre 4,15 |
| Kfar Selouane | 5,39 | 3,46 | 39,25 | | 51,90 | 27,73 | 1,11 | 72,27 | 30,5 | | $SiO_2$ libre 2,50. |
| Hakel | | | | | | 2 | traces | 98 | | | |
| Sahel Alma | | | | | | 1,5 | traces | 98,5 | | | |
| Blouza (3) | 5,72 | 43,98 | 31,492 | | 18,805 | | | | | | |
| Kaitoulé (4) | 6,28 | 33,40 | 36,368 | | 23,90 | | | | | | |
| Alaouites (5) | 5,6 | 21,40 | 5,98 | | 67,02 | | | | | | |

Composés présumés humiques.. (1) 47,5 (2) 53,15.
Acides humiques libres ..... (3) 10,739 (4) 4,65 (5) 1,15.
— combinés..... (3) 20,147 (4) 22,62 (5) 3,51.
(Alcool-Toluène)..... (3) 13,098 (4) 5,21 (5) 3,20.

B. Composition élémentaire.

| Régions | pour 100 parties de matières organiques | | | | | résultats rapportés à la roche brute | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | O | N | S | C | H | O | N | S |
| Kaldoun | 72,15 | 8,55 | 12,75 | (O-N) | 6,52 | 8,355 | 0,990 | 1,48 | (O-N) | 0,755 |
| Hasbaya | 75,40 | 9,2 | 10,02 | 3,85 | 1,53 | 13,308 | 1,624 | 1,769 | 0,679 | 0,270 |
| Srifa | 72,15 | 8,95 | 10,35 | 4,55 | 4,00 | 5,519 | 0,685 | 0,792 | 0,348 | 0,306 |
| Djezzin | 73,02 | 9,15 | 13 | 3,05 | 1,78 | 12,662 | 1,587 | 2,254 | 0,529 | 0,309 |
| Kfar Selouane (2) | 74,15 | 8,75 | 12,32 | 3,50 | 1,28 | 20,562 | 2,426 | 3,416 | 0,971 | 0,355 |
| Blouza | | | | | | 54,01 | 4,31 | 14 | (O-N) | 3,15 |
| Kaitoulé | | | | | | 49,62 | 3,70 | 10,93 | 0,46 | 5,35 |

A. Composition de 100 g. de roche brute.

| Régions | Cendres | Pertes au feu | Bitume | | | Matière minérale | | | Divers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $S_2C$ | Ether de Pétrole | $C_6H_6$ | totale | $SiO_2$ | $CO_3Ca$ | |
| Homs-Palmyre..... | 53 | 46,52 | 37,251 | 16,39 | 36,66 | 63,34 | 12,146 | 74,65 | densité humidité 1,85. |
| Kfarieh A..... | | | | | 29,30 | 70,7 | 26 | | CO 3 Mg 4, $Ccl_4$ 10.1. |
| — B..... | | | | 7,4 | 27 | 73 | 0,304 | 63,76 | CO 3 Mg 4,55. |
| Dj. Kohdre ..... | | | | 12,28 | 22,8 | 77,2 | | | |
| Sohmor..... | 84 | 15,04 | | 3 | 10,125 | 89,4 | | | humidité 0,852 $CHCl^3$ 10,60. |
| Dj. Bichri A ..... | | | 10,95 | 2,21 | 10,35 | 89,05 | | | |
| — B ..... | | | 13,05 | 10,82 | 12,97 | 86,95 | | | ccl 4 12,95. |

Asphaltite :
Hasbaya.....
(Kaoukaba).....

Densité 1,109.
Indice d'acide 0,195.
Chiffre de Köttstorfer 4,75
Point de ramollissement 139° C.
Point de fusion (Ubbelohde) 144-146

matière organique totale .... 99,812
matière étrangère ..... 0,188
Bitume { Soluble $Ccl_4$ ..... 98,942
Bitume { Soluble $C_6H_6$ ..... 89,81
Bitume { Ether de pétrole .. traces

B. Composition élémentaire.

| Régions | 100 parties de bitumes | | | | | Résultats rapportés à la roche brute | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | H | O | N | S | C | H | O | N | S. org. | S. min. | S. total |
| Homs-Palmyre..... | 79,20 | 9,19 | 1,033 | 1,357 | 9,21 | 28,91 | 3,36 | 0,376 | 0,49 | 3,684 | 0,317 | 4,001 |
| Lattaquié A..... | 80,81 | 10,1 | 0,905 | 1,852 | 6,32 | 18,42 | 2,303 | 0,206 | 0,422 | 1,442 | 0,215 | 1,657 |
| — B..... | 77,59 | 10,2 | 1,66 | 2,10 | 8,55 | | | | | | | |
| Dj. Bichri B .. ..... | 84,45 | 10,365 | 1,02 | 0,315 | 3,85 | 10,97 | 1,347 | 0,133 | 0,043 | 0,500 | | |
| Asphaltite Hasbaya..... | 80,57 | 9,25 | 0 | 0,325 | 9,852 | | | | | | | |
| | 79,72 | 9,63 | 0 | 0,425 | 10.22 | | | | | | | |

Composition chimique des principaux asphaltes naturels.

| Désignation | 100 grammes de roche bitumineuse | | | | | 100 grammes de bitume | | | | | Divers |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | humidité | non bitume | Bitume total | $CO_3CA$ | Silice | C | H | O | N | S | |
| Trinidad lac ..... | 27 | 34 | 39 | 1,24 | 70,64 | 82,33 | 10,69 | | 8,81 | 6,16 | $Al_2O_3$ - 17,04 - $Fe_2O_3$ - 7,62 |
| Bermudes ..... | 6-7 | 2-4 | 90-98 | | | 82,88 | 10,79 | | 0,75 | 5,87 | M. 63,1 - A 36,9 - C-O |
| Cuba-béjucal..... | 68-75 | 3-4 | 24-28 | | | 81,4 | 9,6 | 9 | (0-N) | 8,3 | M. 69 - A. 34.5 - C-O |
| Mexique Tamesi-Rives | 1-7 | 1-23 | 60-99 | | | | | | | | M. 46,3 - C. 14,3 |
| Californie. La Patera. | 2-3 | 49 | 49 | | | 83,3 | 9,9 | | 0,7 | 6,2 | |
| Californie-Standart... | 0,6 | 10-40 | 54-90 | | | | | | | | |
| Derna (Ungarn)..... | | | 44 | | | 87 | 12,2 | 0,5 | traces | 0,2 | |
| Boeton (Indes Néer.) . | 1 | 60 | 39 | | | | | | | | C O-A. 31,1 - M - 31,1 - P. 1,6 |
| Syrie (Alphastite)..... | | 1-9 | 91-99 | | | 80,5 | 9,1 | | 0,4 | 10,1 | |
| Auvergne (France) ... | 1 | 3,04 | 95-96 | | | 76,1 | 9,4 | 10,3 | 2,3 | 11,6 | |
| Forens (France)..... | 0,2 | 97,55 | 2,25 | 95 | | | | | | | |
| Seyssel-Pyrimont .... | 1,9 | | 8-10 | 89,55 | | 87 | 11,2 | 1,8 | | | |
| San-Valentino. ..... | 0,2-1 | 89,1-83,3 | 10,7-15,7 | 58,86 | 0,5 | | | | | | $CO^3Mg$ 0,3. |
| Val de Travers..... | 0,50 | 89,4 | 10-1 | 87,95 | | | | | | | |
| Ragusa..... | 0,80 | 90,35 | 8,85 | 87,5 | 0,6 | | | | | | |
| Lobsann..... | 3,4 | 84,7 | 11,9 | 71,4 | 3,05 | | | | | | $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ = 1,25 |
| Maestu..... | 0,4 | 90,8 | 8,8 | 57,4 | 0,06 | | | | | | $Al_2O_3$ - $Fe_2O_3$ = 4,35 |

A. Asphaltènes. C. Carbènes. Ca. Carboides. M. Malthènes. P. Pétrolènes.
Les chiffres de ce tableau ont été pris dans les ouvrages de Ed. Malo, Marcusson, H. Abraham, Fischer et dans un bulletin du Laboratoire du pétrole de Strasbourg.

DEUXIÈME PARTIE.

# Pyrogénation des Roches bitumineuses des Etats du Levant sous mandat français.

## CHAPITRE I.

## Essais des roches au laboratoire.

De nombreux travaux récents sont consacrés aux rendements en huile des différentes roches bitumineuses ; malheureusement, ces travaux sont souvent trop peu explicites.

Deux facteurs essentiels de la carbonisation [225], temps et température, ne sont presque jamais indiqués, si bien que les résultats sont difficilement comparables, même pour un même appareil. A ces facteurs très importants, nous ajouterons celui de l'atmosphère dans laquelle se fait l'opération, et la nature chimique tant organique que minérale du combustible à essayer.

Au laboratoire, on utilise la cornue d'aluminium de Fischer [226] qui présente évidemment quelques avantages sur la cornue de verre. La température est plus uniforme et plus facilement maintenue constante. L'auteur a complété son appareil [227] par un dispositif permettant l'entraînement à la vapeur d'eau.

L'appareil est formé d'un bloc d'aluminium dans lequel sont usinés la cornue, le tube à dégagement de vapeur et celui d'ar-

rivée de la vapeur. Ce dernier a été modifié par Schrader [228].

L'essai porte généralement sur 200 grammes de produit. Pour en étudier de plus grandes quantités, l'auteur a imaginé un tambour rotatif permettant de traiter une dizaine de kilogrammes de combustible à la fois.

Nicolardot et Baurier [229] ont imaginé un petit appareil pouvant traiter environ 500 grammes de schistes ; il permet de déterminer l'huile, l'eau et les gaz dans une même opération qui peut se faire à volonté avec ou sans vapeur d'eau surchauffée.

On a étudié depuis, l'influence du séchage des combustibles et de l'atmosphère inerte, sur le rendement en goudron obtenu par distillation.

Barlot [230] a décrit un appareil de carbonisation constitué par un tube, chauffé électriquement à l'une de ses extrémités, tandis qu'à l'autre, le schiste est préchauffé. Il est ensuite poussé par un ringard dans la zone de carbonisation et les produits sont entraînés par l'anhydride carbonique ou la vapeur d'eau ; l'appareil peut traiter 300 grammes de schistes.

Notons que les goudrons obtenus avec ces appareils diffèrent sensiblement de ceux que l'on obtient dans les fours industriels. Nous mettons donc en garde tout industriel qui transposerait nos résultats de laboratoire dans le domaine industriel sans faire d'essais semi-industriels, comme le préconise l'Ecole Supérieure des Pétroles de Strasbourg.

Nous nous sommes efforcé, dans nos essais, d'obtenir le maximum de rendement en goudron, en évitant le plus possible la formation de composés gazeux incondensables. Un seul appareil nous a suffi cependant. Car si, dans l'industrie, on ne peut traiter indifféremment les schistes ou les lignites dans un même four, au laboratoire il n'en est pas de même ; l'appareillage étant de faible dimension, on peut plus facilement agir sur les facteurs qui déterminent la formation par pyrogénation de tel ou tel type de produit.

Rappelons d'abord les faits connus relatifs à la pyrogénation des roches bitumineuses.

On sait qu'un hydrocarbure a une température critique de dissociation en dessous de laquelle il est stable ; cette température peut être modifiée et généralement abaissée par l'emploi judicieux de catalyseurs. Dans les composés qui nous occupent, plus lourde est la molécule chimique, plus facile est en

général la dissociation. Il se produit des réactions primaires de dissociation qui sont suivies de nombreuses réactions secondaires et complexes.

Par exemple, les carbures paraffiniques à longues chaînes, dans la réaction de première décomposition thermique, tendent à former un carbure oléfinique à longue chaîne et un carbure paraffinique gazeux, par suite d'une rupture des molécules qui se produirait, d'après Engler [231], au voisinage de l'extrémité de la chaîne. Le carbure oléfinique formé, peut se dissocier à son tour ; il peut se former des carbures aromatiques comme l'a démontré Gault [232-33] dans l'étude de la décomposition de l'hexadécane.

Les carbures oléfiniques de première décomposition à chaîne ouverte, peuvent se fermer en donnant un cyclène qui, par transformation secondaire, pourra donner des carbures aromatiques. Si dans la première décomposition il se forme des carbures cycliques, ceux-ci se scindent dans les dissociations secondaires, pour former des carbures paraffiniques et aromatiques, avec un dégagement d'hydrogène qui peut hydrogéner certains autres composés présents.

Toutes ces réactions thermiques sont considérablement influencées par des constituants minéraux de la roche bitumineuse, tels que les silicates d'alumine, l'oxyde de fer, la silice, et même le carbone naissant. Ces catalyseurs, d'après Ipatief [234], sont brutaux ; ils abaissent la température de dissociation des composés, mais pas suffisamment pour qu'une hydrogénation puisse avoir lieu.

Les alcalis abaissent la température de dissociation, comme les travaux sur la houille, de Mailhe et Radeff [235] l'indiquent : une houille de la Sarre, se dissociant à 295°C, voit cette température abaissée à 260° et 270° en présence de phosphate.

Ces catalyseurs divers favorisent les réactions les plus variées d'oxydation, de condensation, d'isomérisation etc... L'activité catalytique des constituants d'une roche dépend aussi de leur état physique ; par exemple, les calcaires bitumineux et les schistes sont très poreux, (à part ceux où les silicates dominent). Cet état favoriserait de préférence des réactions de polymérisation [236].

Ces réactions, déjà si complexes, dépendent encore d'un certain nombre de facteurs importants, dont l'étude a été faite par Gault [237] et H. Wilson [238]. La température joue un rôle considérable ; la vitesse de dissociation des hydrocarbures

de première décomposition croît au fur et à mesure que l'on s'élève au dessus de la température critique de dissociation. La quantité de produits légers dans le goudron se trouve ainsi augmentée, mais le rendement en goudron va en diminuant par suite de la formation de carbone libre ; du moins cela semble résulter des travaux de Saccanen et Tilitsheyew. Plus la température est élevée, plus les réactions secondaires sont nombreuses. L'ensemble de ces réactions constitue le cracking en phase liquide ou en phase vapeur, ou la carbonisation à basse ou à haute température.

La pyrogénation des schistes à haute température (700-800°) ne peut être pratiquement envisagée, parce qu'elle diminue le rendement en hydrocarbures liquides, seul intéressant dans ce cas, le coke obtenu contenant trop de cendres pour être utilisable comme combustible sauf dans des cas très spéciaux. Il n'en est pas de même pour les houilles, le but principal de la pyrogénation pouvant être la production du coke.

L'expérience montre qu'il est préférable de soumettre les schistes à une température comprise entre 450 et 625° [239].

La dilution des vapeurs d'hydrocarbures, au moyen de gaz carbonique et de vapeur d'eau, influe aussi sur leur dissociation ; elle rend l'atmosphère neutre et empêche ainsi l'oxydation, qui, en présence d'air, est intense et peut diminuer le rendement en goudron.

On sait depuis longtemps que la vapeur d'eau augmente le rendement en goudron et surtout en produits lourds. Le gaz carbonique favorise la condensation des carbures éthyléniques. Ceci est établi par les travaux de Scholtz [240] sur les charbons bitumineux.

De nombreux essais industriels ont montré que l'espace libre au-dessus de la matière bitumineuse à pyrogéner, avait une certaine importance pour permettre aux réactions entre produits gazeux de se produire. On s'est alors efforcé d'effectuer la pyrogénation en couche mince [241], en faisant progresser la roche bitumineuse par petites quantités dans des appareils continus.

La durée de la pyrogénation influe beaucoup sur les réactions de dissociation. Il est évident que les réactions secondaires de dissociation, suivies de modifications plus ou moins profondes, augmentent d'importance avec cette durée ; la proportion des produits incondensables augmente au détriment de celle des composés liquides. Il y a intérêt à limiter ces réac-

tions secondaires, en effectuant la pyrogénation avec une certaine rapidité, ou entraînant les produits pyrogénés, soit par la vapeur d'eau soit par un gaz.

Tous les procédés industriels brevetés s'inspirent des différents facteurs que nous venons de passer en revue. Souvent l'industrie préconise un chauffage pour amener les roches bitumineuses à une température uniforme, voisine de la température adoptée pour le traitement.

Cette étude, bien que sommaire, montre suffisamment la complexité du problème. Il suffit de consulter le Bulletin trimestriel de l'Ecole des Mines du Colorado, pour être fixé sur les efforts incessants entrepris en vue de trouver des solutions meilleures.

*Appareil.* — A la suite de nombreux essais, nous avons utilisé le même appareil distillatoire pour toutes les roches bitumineuses à essayer. Il est conçu de telle manière que l'on puisse agir assez rapidement sur les facteurs importants qui commandent les réactions de dissociation. Nous avons utilisé une cornue verticale où la pyrogénation se fait en présence de vapeur d'eau surchauffée et de gaz carbonique. La cornue est chauffée sur la moitié de sa hauteur à une température ne dépassant pas 600-650°C.

La cornue est en tôle, de forme cylindrique (22 cm. de hauteur et 12 cm. de diamètre) et munie d'un couvercle assurant la fermeture hermétique par un joint et des écrous, disposés sur une rondelle de renforcement.

Au centre du couvercle, est fixé un tube de laiton (12 mm. de diamètre) dont l'extrémité inférieure fermée est à 10 millimètres du fond de la cornue. Ce tube permet de mesurer la température à un niveau quelconque dans la cornue. Nous avons utilisé comme appareil thermométrique, une canne pyrométrique de laboratoire.

La cornue est munie d'un fond perforé et mobile, placé à deux centimètres du fond ; au-dessous de ce faux-fond arrivent deux tubes de petit diamètre longeant les parois ; l'un est mis en communication avec une bouteille à gaz carbonique, l'autre avec un générateur de vapeur d'eau.

La cornue est placée à 2 ou 3 centimètres du fond d'une enveloppe cylindrique (21 cm.,5, h. et 16,50 D.) contenant du plomb sur 10 centimètres environ de hauteur ; le plomb est recouvert d'une couche de charbon de bois. La cornue est donc

en partie immergée dans un bain de plomb qui délimite la zone de pyrogénation, tandis que la partie supérieure de l'enveloppe au-dessus du bain de plomb, constitue un bain d'air où la température est beaucoup plus basse.

Le cylindre contenant le plomb et la cornue, est placé dans un four calorifugé par de l'amiante, comprenant une partie cylindrique supérieure (26 cm.,5 de h. 24,5 de D) et une partie tronconique (17 cm.,5 de D de petite base et 10 cm. de h.).

Le chauffage est effectué par un brûleur à gaz de pétrole sous pression de 3 kg.,5. Nous avons rencontré de sérieuses difficultés à réaliser ce brûleur pour obtenir une combustion complète dans un espace restreint. Le foyer de chauffe circulaire, (10 cm. de D) donnant une flamme bleue soufflée en panache, est disposé à une distance d'environ 5 centimètres du récipient contenant la cornue et le plomb. Un tel brûleur permet d'amener 500 à 800 grammes de roche bitumineuse, placés dans la cornue, à une température de 700°C en 15 minutes environ.

La condensation des vapeurs se fait dans un long serpentin amenant les produits liquides dans un premier récipient au-dessus duquel est placé un deuxième réfrigérant de verre, communiquant avec un laveur à eau glacée, pour retenir les composés liquides entraînés et servir d'indicateur de vitesse de passage des gaz.

CHAPITRE II.

# Pyrogénation de l'asphaltite de Hasbaya et des calcaires bitumineux.

La valeur marchande de l'asphaltite interdit toute tentative de pyrogénation industrielle ; son étude ne peut donc être envisagée que pour se rendre compte de la manière dont les constituants organiques durs des calcaires bitumineux se comportent à la distillation.

On se rappellera que ce minéral est composé d'asphaltènes, de carbènes et de résines de pétrole. Les calcaires bitumineux à essayer sont en général constitués par une assez forte proportion de produits durs du type asphaltènes et une plus faible proportion de produits tendres du type des malthènes.

Ces roches bitumineuses sont, comme nous l'avons vu, constituées par des produits à poids moléculaire élevé, qui sont d'autant plus sensibles à l'oxydation qu'ils sont moins saturés.

Si l'on considère les travaux de Nellensteyn [242] montrant que sous l'action de la chaleur, les huiles paraffiniques fixent de l'oxygène avec formation d'acide, tandis que les huiles asphaltiques subissent plutôt une déshydrogénation, et si l'on se rappelle le phénomène bien connu d'asphaltisation des huiles traitées dans les unités de cracking avec passage préalable par le stade résine qui simplement en présence d'air se transforment en asphalte dur de pétrole, il va de soi que si l'on effectue la pyrogénation de roches asphaltiques en atmosphère d'oxygène, les produits de première dissociation sont profondément modifiés et il est difficile de limiter les décompositions secondaires qui deviennent extrêmement rapides.

Au contraire, en opérant en atmosphère carbonique et en présence de vapeur d'eau, on limite le phénomène d'asphaltisation des produits qui se forment et par conséquent les rendements en goudron sont améliorés.

Toutes les pyrogénations ont été effectuées en présence de chaux agissant comme catalyseur et aussi comme régulateur de la vitesse de passage des gaz. Le gaz carbonique, en effet, arrivant au fond de la cornue, toujours avec la même vitesse, est en partie fixé par la chaux mélangée à la roche. Il s'ensuit une diminution de la vitesse du courant de gaz ; les produits de première décomposition se trouvent donc rapidement évacués de la zone de rupture, où la température est la plus élevée, et sont ensuite entraînés moins vite.

Bone et Coward [243] ont étudié l'action catalytique de la chaux sur la décomposition du méthane. Les acides asphaltogéniques peuvent être dégradés en présence de chaux, avec formation du carbure correspondant. En présence de chaux le milieu est neutre, ce qui favorise les réactions d'hydrogénation secondaires, comme les travaux de Schmitz [244] le démontrent.

## Asphaltite de Hasbaya.

1. *Distillation.* — 400 grammes de bitume concassé en morceaux de la grosseur d'un pois, sont intimement mélangés avec 400 grammes de chaux hydratée. Ce mélange est placé dans la cornue contenant déjà 150 grammes de chaux disposés sur le faux fond.

Nous sommes tenu d'opérer de cette façon en raison du point de fusion de la roche, relativement bas, et de son manque de support minéral. Agir autrement serait s'exposer à l'obstruction de la tuyauterie de vapeur et de gaz carbonique, par le bitume fondu.

La cornue, hermétiquement close, est placée dans le four sur le plomb solide, puis on chauffe modérément : le plomb fond et l'eau de la chaux s'échappe du tube à dégagement des vapeurs, le bitume fond et se répartit uniformément autour des morceaux de chaux. Dès que la vapeur d'eau cesse de s'échapper, on effectue le branchement avec l'appareil de condensation et les générateurs de vapeur et de gaz carbonique. Le feu est alors poussé rapidement jusqu'au dégagement de goudron, puis lentement, de façon qu'en fin de distillation la température ne dépasse pas 600°-650°.

Une distillation directe sans vapeur d'eau ni gaz carbonique nous a donné environ 10 grammes de goudron pour 100 grammes d'asphaltite distillé. On remarque de plus un dégagement abondant de fumées blanc-jaune.

Au contraire, en utilisant l'entraînement combiné par le gaz carbonique (à raison de un litre environ à la minute, mesuré à la sortie de l'appareil), et par la vapeur d'eau (environ 300 centimètres cubes d'eau de condensation à l'heure) on obtient un rendement en goudron beaucoup plus élevé, de l'ordre de 55 $cm^3$, sans observer durant l'opération un dégagement appréciable de fumées.

Presque dès le début de l'opération, on observe un dégagement d'hydrogène sulfuré ; puis à 160°, l'eau de distillation se colore légèrement en jaune et devient goudronneuse. L'écoulement du goudron devient appréciable vers 300°, pour être le plus abondant vers 390°C. A 500°, la quantité des fumées augmente, puis à 550°, l'eau de condensation est parfaitement claire. Pendant toute la durée de la distillation, il se dégage un gaz combustible très riche en soufre.

*Première opération.*

| Temps | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 minute ..... | 0° | Cornue reliée à l'app. de condens. |
| 10 — .... | 100° | ↓ |
| 15 — .... | 150° | ↓ |
| | 160° | Eau goudronneuse |
| 25 — .... | 300° | ↓ Goudron |
| 35 — .... | 390° | ↓ Dégagement abondant |
| 45 — .... | 420° | |
| 55 — .... | 460° | |
| 60 — .... | 495° | Fumées plus abondantes |
| 65 — .... | 530° | Eau non goudronneuse |
| 70 — .... | 600° | |

Asphaltite..... 400 g.
Chaux..... 550 g.
Rendement en goudron.. 228 $cm^3$
soit : 57 p. 100 en volume (57 $cm^3$ pour 100 g. de roche)
53,93 p. 100 en poids.

*Deuxième opération.*

| Temps | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 minute ..... | — | Cornue reliée à app. de condens. |
| 15 — .... | 140° | Eau goudronneuse |
| 25 — .... | 320° | Goudron |
| 35 — .... | 380° | Dégagement abondant |
| 45 — .... | 410° | |
| 55 — .... | 465° | |
| 65 — .... | 510° | Fumées blanches |
| 75 — .... | 600° | |

Asphaltite..... 400 g.
Chaux..... 550 g.
Rendement en goudron.. 235 cm³
soit : 58,75 p. 100 en volume (58 cm³,75 pour 100 g. de roche)
54,59 p. 100 en poids.

*3e opération.* — La distillation a été effectuée en présence de phosphate de calcium obtenu en saturant 150 cm³ d'acide orthophosphorique (45° Bé., D. 1,45), par 400 grammes de chaux hydratée : 400 g. d'asphaltite sont intimement broyés avec le mélange précédent, puis séchés à 100° dans une étuve. Ce mélange, après dessication, est concassé en morceaux de la grosseur d'un pois et soumis à la distillation.

| Temps | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 minute ..... | — | Cornue reliée à app. de condens. |
| 15 — .... | 120° | |
| | 140° | Fumée blanche et eau goudronneuse |
| | 170° | |
| 25 — .... | 200° | |
| | 280° | Dégagement abondant |
| 35 — .... | 300° | |
| 45 — .... | 400° | |
| | 425° | Fumées blanches |
| 60 — .... | 500° | Eau limpide |

Eau de condensation... 330 cm³

Rendement en goudron. 235 cm³

soit : 58,75 p. 100 en volume (58 cm³,75 pour 100 g. de roche)

56,21 p. 100 en poids (D. 15° = 0,9568).

D'après ces essais de distillation, effectués à peu près de la même manière, on remarque une action certaine de la chaux et du phosphate de calcium ne s'exerçant pas sur le rendement total en goudron qui est sensiblement le même, mais plutôt sur le seuil de la dissociation qui est abaissé à 140° par le phosphate de calcium.

II. *Etude des goudrons* (1). — Les goudrons obtenus par distillation en présence de chaux et de phosphate, sont deshydratés comme il a été indiqué à propos du pétrole de Tchengen, puis analysés.

Il serait téméraire de prétendre séparer d'une façon rigoureuse les différents groupes de composés si complexes que l'on rencontre dans ces goudrons. On peut en effet y trouver des asphaltes durs (2) et des asphaltes mous, des produits inter-

(1) Un important travail a été effectué sur l'analyse des goudrons par Donald-Howes [**245**]. On en trouve l'analyse dans l'ouvrage de Graetz (Pétroles naturels. Baillère, édit. Paris (1931).

médiaires plus ou moins résinifiés, neutres ou acides, des acides résineux, etc... Tous ces produits ne présentent pas de caractères de solubilité bien définis.

La difficulté de leur séparation est encore augmentée par la présence des carbures non saturés que l'on rencontre en assez grande quantité. Ces derniers sont, comme nous l'avons vu, très sensibles à l'oxydation et à la polymérisation, ce qui oblige à limiter, par exemple, la concentration de l'acide sulfurique employé aux traitements.

Nous ne chercherons pas pour le moment à isoler tous les constituants, mais simplement à séparer des groupes de constituants analogues.

a) Quelques grammes de goudrons sont traités par 100 centimètres cubes d'éther de pétrole normal ; il se produit un précipité contenant l'asphalte dur avec plus ou moins d'autres composés entraînés soit par adsorption, soit à cause de leur faible coefficient de solubilité dans ce réactif.

Le précipité obtenu est recueilli par filtration, lavé rapidement et séché à l'étuve à l'abri de la lumière pour éviter le plus possible les modifications par oxydation.

*b*) Le mélange, séparé du précipité asphaltique, est traité par l'acide sulfurique à 5 p. 100, pour éliminer les produits basiques. On décante la couche aqueuse et on répète ces opérations jusqu'à ce que la solution acide ne se colore plus en jaune. Les composés basiques dissous sont éliminés par l'éther après un traitement à la soude. Il est à noter que les bases pyridiques ne sont pas complètement éliminées en présence de phénol.

*c*) L'action de l'acide sulfurique provoque la formation d'un précipité qui se sépare nettement et vient se coller sur les parois de l'ampoule à décantation où se fait le traitement, ne gênant en rien l'élimination des produits basiques. On fait agir à froid une série de solvants sur le précipité, dans l'ampoule même. Il est constitué vraisemblablement par l'asphalte mou, des résines neutres, des acides asphaltogéniques et des gommes produites par la polymérisation des carbures diéthyléniques au cours de la pyrogénation.

(2) Le terme asphalte est souvent employé pour désigner les produits qui se séparent d'un goudron lorsque ce dernier est traité par l'éther de pétrole type, précipitant les asphaltes durs (asphaltènes) et par le mélange alcool-éther précipitant les asphaltes mous (asphaltènes et résines asphaltiques).

*d*) Le résidu du traitement sulfurique est soumis, après lavage, à l'action répétée d'une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100 pour éliminer les acides carboxylés.

*e*) Le goudron provenant du traitement précédent, est traité par une solution de soude à 15 p. 100 pour éliminer les produits phénoliques et certains acides résineux non précipités par l'acide sulfurique. Il y a aussi entraînement de l'huile neutre que nous éliminons par traitement des solutions sodées, par le benzène, selon la technique de Pezold, applicable aux schistes [246]. Les produits phénoliques, libérés par les acides, sont éliminés par l'éther. Nous avons observé quelquefois une certaine difficulté à les dissoudre dans l'éther ; cette difficulté avait amené Weindel [247] à considérer les E et Né phénols, mais Vavon et Zaharia [248] ont montré que tous les phénols étaient extractibles, mais avec un coefficient de solubilité différent : 13 p. 100 pour le paracrésol, 21 pour l'orthocrésol et 29 pour le propylphénol.

*f*) Le goudron restant est traité par l'alcool à 83 pour cent.

Résultats analytiques :

| Désignation des essais | | Goudron | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Phosphate (p. 109) | | Chaux (p. 100) |
| Densité à 15° C | | 0,9568 | | 0,9463 |
| Composés insol dans l'éther de pétrole | | 2,214 | | 2,32 |
| Composés basiques | | 0,575 | | 0,788 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ 5 p. 100 (A) | | 4,32 | | 8,05 |
| (A) | Partie sol. dans $C_6H_6$ | 1,408 | 4,24 | |
| | Partie sol. dans $Cl_3CH$ | 2,620 | | |
| | (Insol. dans : éther, $SC_2$, acétone, anhydrique acétique) | | | |
| | Partie sol. dans $C_2H_5OH$ | 0,101 | | |
| | Partie sol. dans la pyridine | 0,115 | | |
| Produits phénoliques | | 0,525 | | 0,555 |
| Produits sol. dans l'alcool à 83 p. 100 | | 1,21 | | 7,50 |

L'examen de ce tableau semble indiquer, d'après la quantité de produits solubles dans l'alcool, une teneur plus grande en

carbures éthyléniques légers du goudron obtenu en présence de chaux.

***Fractionnement.*** — Le goudron déshydraté est fractionné dans l'appareil A.S.T.M. dont les caractéristiques et la technique opératoire sont détaillés dans les normes A.F.N.O.R. [**249**], mais le ballon Engler repose sur une ouverture de chauffage de 40 millimètres de diamètre. Nous arrêtons le fractionnement généralement à 300°C. pour éviter les réactions de cracking qui peuvent déjà se manifester à partir de 250°C.

Le fractionnement est effectué sur goudron lavé successivement à l'acide sulfurique et à la soude à 2 p. 100, puis lavé à l'eau et centrifugé.

La densité de chaque fraction a été déterminée au densimètre à remplissage automatique de Tourneux [**250**].

Pour avoir une idée sur les réactions de dissociation, tant primaires que secondaires, nous avons déterminé dans chaque fraction, la teneur en carbures éthyléniques. Cette détermination est assez délicate et ne peut donner, dans ce cas, que des résultats approchés. Nous avons laissé de côté les procédés de détermination par les complexes mercuriques. Cette méthode préconisée par Tausz [**251**], est loin d'être parfaite en raison des complexes donnés par les carbures terpéniques. D'après Brame et Hunter [**252**], certains composés non saturés ne réagiraient sur les sels mercuriques que pour être oxydés puis détruits. Hugel et Hibou [**253**] prétendent même qu'on rencontre des oléfines qui ne réagissent absolument pas.

Nous avons essayé sans succès la détermination de l'indice de brome, suivant Franck [**254**] et Routalla [**255**].

La difficulté rencontrée résidait dans l'impossibilité d'apercevoir la coloration brune de fin de réaction, à cause d'une coloration passant par le rose, le violet, le vert et finalement le brun. Cette réaction colorée ne peut être imputée aux gommes résines qui se trouvent habituellement dans les fractions légères de cracking. Nous avons dissous dans l'acide acétique glacial, le résidu d'évaporation d'une essence de cracking persane, puis l'avons traité par une solution de brome dans la pyridine, sans que se produise cette réaction colorée.

L'essence elle-même, traitée dans les mêmes conditions, donnait une réaction positive. La solution bromopyridique n'est pas seule à la produire, un composé oxydant comme l'acide azotique produit le même effet.

La réaction colorée n'a pas lieu en présence d'eau ; elle est dûe vraisemblablement au dédoublement d'un composé sulfuré complexe, sous l'action des radiations solaires.

Cette action de la lumière est très nette ; la coloration est instantanée lorsque la réaction est faite sous les radiations violettes d'un brûleur à mercure ; elle se produit après 3 minutes environ si la réaction est faite à la lumière solaire directe, et seulement après 15 minutes si la lumière est diffuse.

Nous avons utilisé la méthode à l'acide sulfurique de Kramer et Boettcher [256]. Cette méthode a été souvent modifiée par ceux qui l'ont utilisée, en raison de l'action de l'acide sur les composés non saturés.

L'acide sulfurique peut en effet former des éthers sulfoniques solubles dans les portions non attaquées, et des polymères, qui résistent mieux ; il peut même favoriser la condensation des carbures aromatiques avec les carbures éthyléniques. Les modifications apportées ont eu surtout pour objet la réalisation d'une concentration en acide telle que les composés aromatiques ne soient pas attaqués.

Houghton et Browmann [257] préconisent une concentration d'acide de 90-95 p. 100 en poids, Riesenfeld et Bandte [258] 85 p. 100 et Egloff et Morell [259] 80 p. 100. Kattwinkel [260] ajoute 5 grammes d'acide borique pour cent grammes d'acide sulfurique à 88 p. 100 et estime que les carbures aromatiques restent ainsi non attaqués.

Andrault et Langeron [261] étudiant les essais précédents démontrent que les méthodes de dosage utilisant l'acide sulfurique, même celles qui comportent une double distillation (Gumtest) ne permettent pas le dosage certain des carbures éthyléniques.

Nous avons utilisé la méthode de Kattwinkel. L'opération a été effectuée dans un ballon de 50 centimètres cubes environ sur lequel nous avons soudé un tube de 25 $cm^3$ gradué en centimètres cubes et en dixièmes.

Dans l'appareil, on ajoute à la pipette, exactement 10 centimètres cubes du carbure à essayer, puis on verse 30 centimètres cubes de la solution sulfurique, et abandonne au repos après agitation et refroidissement pendant 10 minutes. On verse ensuite une nouvelle quantité de solution sulfurique jusqu'à ce que la colonne de carbure puisse être mesurée. L'appareil est placé dans de l'eau à 40°-50°C., ce qui permet une meilleure séparation des liquides. On fait la lecture quand il a repris la température ambiante.

*Fractionnement A.S.T.M.*

A. — Goudron (obtenu par pyrogénation en présence de phosphate) prise d'essai 100 cm³.

Après 8 minutes. 1° goutte à 76° C.

| | | | Après traitement NaOH, 10 p. 100 |
|---|---|---|---|
| 7,80 p. 100 distille à | 150° C | jaune-léger | incolore |
| 14,50 — | 200 | orangé | jaune clair |
| 26,50 — | 250 | rubis | jaune brun |
| 44,00 — | 300 | brun-vert | orangé |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat (p. 100) | Température | D. 15° | Carbures éthyléniques (p. 100) |
|---|---|---|---|
| 7,80 | < 150° | 0,7954 | 26,25 |
| 6,20 | 150 — 200 | 0,851 | 22,5 |
| 12,00 | 200 — 250 | 0,889 | 22,5 |
| 18,00 | 250 — 300 | 0,9195 | — |
| 56,00 | huile et brai | 1,037 | — |

B. — Goudron (obtenu par pyrogénation en présence de chaux) 100 cm³.

| | | | | Après traitement NaOH, 10 p. 100 |
|---|---|---|---|---|
| Après 8 min. | 1re goutte à | 57° | | |
| | 2 cm³ | 100° | | |
| | 8 cm³,2 | 150° | jaune rouge | incolore |
| | 10 cm³,2 | 170° | | |
| | 11 cm³,0 | 180° | | |
| | 14 cm³,2 | 200° | rouge rubis | jaune laiton |
| | 18 cm³,0 | 230° | | |
| | 20 cm³ | 240° | | |
| | 22 cm³ | 250° | brun rouge | jaune orangé |
| | 29 cm³ | 280° | | |
| | 37 cm³ | 295° | | |
| | 39 cm³ | 300° | brun foncé | orangé brun |

*Propriété des fractions.*

| Distillat | Température | D. 15° C | Carbures éthyléniques (p. 100) |
|---|---|---|---|
| 8,2 | 150° | 0,782 | 25 |
| 6 | 150 — 200 | 0,836 | 23,5 |
| 7 | 200 — 250 | 0,881 | 24 |
| 16 | 250 — 300 | 0,909 | — |
| 57,8 | huile et brai | 1,004 | — |

Si l'on compare tous ces résultats, on remarque qu'en présence de chaux on obtient un meilleur rendement en carbures plus légers et que le goudron est moins dense. Des essais qualitatifs sur les fractions légères nous ont permis de caractériser des carbures acycliques non saturés, des carbures benzéniques et très peu de composés paraffiniques.

Pour mettre en évidence l'augmentation des produits légers obtenus, nous citons ci-dessous un exemple de distillation d'un bitume d'Auvergne [**262**] :

| Analyse | | Distillation | |
|---|---|---|---|
| S p. 100 | 11,66 | Eau | 5,2 |
| Cendres p. 100 | 3,04 | Huile brute | 54,2 |
| Insol. dans $S_2C$ p. 100 | 1,6 | Coke | 28,4 |
| | | Mat. vol. et pertes | 12,1 |

Fractionnement A.S.T.M.

Goudron D. 15° : 0,979

| | |
|---|---|
| 1 goutte à | 80° |
| 8,52 p. 100 | < 150° |
| 9,83 p. 100 | 150-300° |
| 12,00 p. 100 | > 300° |

## Calcaires bitumineux.

### I. Région entre Homs et Palmyre (Djebel Tias).

A. — *Distillation directe à l'appareil A.S.T.M.*

70 g. de roche concassée en morceaux de la grosseur d'un pois sont placés dans le ballon Engler, puis on distille assez rapidement avec une ouverture de chauffe de 40 millimètres. On a obtenu les résultats suivants :

80° début de la distillation,
9 cm³ de goudron
1 cm³,5 eau de distillation
soit : 10,28 p. 100 de goudron
2,15 p. 100 d'eau de distillation.

B. — *Distillation en présence de chaux (entrainement des vapeurs par $CO_2$ et la vapeur d'eau).*

85 grammes de calcaire bitumineux, mélangés avec 50 grammes de chaux, sont placés sur le faux fond de la cornue, et 200 grammes de chaux en morceaux de même grosseur sont disposés sur la couche bitumineuse.

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | cornue reliée à app. de condensation |
| 15 | 180 | eau claire et fumées blanches |
| | 208 | eau goudronneuse |
| 25 | 310 | dégagement abondant de goudron |
| 35 | 335 | |
| 45 | 430 | |
| 55 | 460 | |
| 65 | 533 | eau claire et fumée |
| 75 | 585 | |
| 85 | 625 | gaz combustible |

Eau de condensation ..... 450 cm³
Rendement en goudron ..... 155 cm³
soit :
21,3 p. 100 en volume (21 cm³,3 pour 100 g. de roche).
20,55 p. 100 en poids (D. 15° 0,965).

Deux autres distillations effectuées de la même manière nous ont donné respectivement 18,5 et 22 pour cent en volume, ce qui donne un rendement moyen de 20,6 p. 100 en volume, soit 19,87 p. 100 calculé pour la densité de 0,965 à 15°C.

*Etude du goudron (2e distillation).*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Densité 15°C | | 0,965 | |
| Composés insol. dans l'éther de pétrole | | 1,66 | p. 100 |
| Composés basiques | | 0,62 | p. 100 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$, 5 p. 100 (A) | | 3,42 | p. 100 |
| A | Partie soluble dans $C_6H_6$ | 2,07 | 3,42 |
| | Partie soluble dans alcool 95 p. 100 | 1,35 | |
| Composés phénoliques | | 0,51 | p. 100 |
| Composés solubles dans l'alcool à 83 p. 100 | | 1,95 | p. 100 |

Fractionnement A.S.T.M. ..... 100 cm³
Densité à 15°C du goudron ..... 0,965

| | | | (sur Na OH, 10 p. 100 |
|---|---|---|---|
| Après 10 minutes 1 goutte à | 67° | | |
| 6 cm³ | 128° | incolore | incolore |
| 10 cm³,2 | 150° | jaune léger | incolore |
| 16 cm³ | 190° | | |
| 20 cm³ | 200° | | |
| 30 cm³ | 248° | brun rouge avec fluorescence | orange avec fluorescence |
| 40 cm³ | 284° | | |
| 50 cm³ | 300° | | |
| 94 cm³ | 340° | et > brun avec fluorescence | brun rouge |

*Propriétés des fractions*

| Distillat p. 100 | Température | D. 15°C | Carbures éthyléniques |
|---|---|---|---|
| 10,2 | 150° | 0,7985 | 21,25 |
| 39,8 | 150–300 | 0,904 | 17,15 |
| 44 | au-dessus de 300 | 1,036 | — |
| 6 | coke et pertes | — | — |

C. — *Distillation en présence de chaux et de cuivre.*

Nous avons ajouté dans la cornue, 60 grammes de tournure de cuivre, disposés au dessous de 200 grammes de chaux en petits morceaux, mélangés à 100 grammes de coke d'une opération précédente, la charge de roche bitumineuse étant de 500 grammes.

La distillation, conduite de la même façon que la précédente, a fourni 122 $cm^3$ de goudron, soit un rendement de 24,4 pour cent en volume.

D. *Distillation en présence de chaux et de sable ferrugineux.*

| | |
|---|---|
| Roche bitumineuse ..... | 500 g. |
| Chaux ..... | 200 g. |
| Sable ferrugineux ..... | 200 g. |

Rendement en goudron : 96 $cm^3$ soit R = 19,2 p. 100.
Eau de condensation : 460 $cm^3$.

*Fractionnement A.S.T.M.*

| | |
|---|---|
| 1 goutte à 105°C. | |
| 16 p. 100 ..... | <200° |
| 36 p. 100 ..... | 200°-300° |
| 20 p. 100 ..... | >300° |
| 28 p. 100 ..... | brai et pertes |

Si l'on compare ces derniers résultats de fractionnement de goudron avec ceux de la deuxième distillation, on remarque de sérieuses différences dues vraisemblablement à la présence de silice qui diminue la température de dissociation des composés formés ; il y a alors augmentation du rendement en gaz non condensés et résinification des produits lourds.

Il ne semble pas, d'après les expériences qui précèdent, que les composés minéraux influent énormément sur le rendement total en goudron, mais plutôt sur les teneurs relatives en produits légers et en produits lourds.

La chaux nous paraît agir par sa porosité et avoir un effet d'épuration chimique par suite de sa réaction avec le soufre.

## II. — Région de Lattaquié (Djebel Kohdre).

### A. — *Distillation.*

500 grammes de calcaire bitumineux, concassés en morceaux de la grosseur d'un pois, sont mélangés à 50 grammes de chaux hydratée placée sur le faux fond de la cornue. 200 grammes de chaux éteinte sont encore ajoutés sur la roche bitumineuse.

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | | Cornue reliée au générateur |
| 15 | 280° | Eau goudronneuse |
| 25 | 390° | Dégagement de goudron |
| | 400° | ↓ |
| 35 | 420° | ↓ |
| 45 | 460° | ↓ |
| 55 | 530° | Eau claire |
| 60 | 540° | |

Eau de condensation : 550 cm³.

Rendement en goudron : 45 cm³, soit 9 p. 100 en volume (9 cm³ pour 100 g. de roche). 8,76 p. 100 en poids.

*Etude du goudron.*

| | | |
|---|---|---|
| Densité 15° C. | 0,97 | |
| Composés insolubles dans l'éther de pétrole | 0.25 p. 100 | |
| Composés basiques | 1,25 | |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ 5 p. 100 (A) | 6,10 | |
| A { Parties sol. $C_6H_6$ | 3,66 | 6,10 |
| A { Parties sol. dans l'alcool | 2,44 | 6,10 |
| Composés phénoliques et résines solubles | 1,02 | |

*Fractionnement A S.T.M.*

| | | (après traitement Na OH — 10 p. 100) |
|---|---|---|
| Après 6 minutes 1° goutte à 92° | | |
| 4 cm³ à < 150° | jaune | incolore |
| 9 cm³,5 200° | jaune rouge | orangé |
| 23 cm³,5 285° | brun rouge | orange rouge |
| 47 cm³,5 300° | brun | brun rouge |
| 52 cm³,2 huile et brai. | | |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat p. 100 | Température | D. 15° C. | Carbures éthyléniques |
|---|---|---|---|
| 4 | < 150° | 0,784 | 19 p. 100 |
| 5,5 | 150-200 | 0,822 | 17 |
| 14 | 200-285 | 0,893 | — |
| 24 | 285-300 | 0,916 | — |
| 52,5 | huile et brai | produits visqueux sans paraffine mais résine. | |

## III. — Djebel Bichri.

*Distillation d'un grès bitumineux d'exsudation.*

500 grammes de roche sont mélangés avec 50 grammes de chaux et placés sur le faux fond de la cornue. 200 grammes de chaux sont également disposés au dessous de la couche bitumineuse.

| Temps | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | Cornue reliée aux générateurs |
| 15 | 165° | |
| | 170° | Eau claire et fumées blanches |
| | 185° | Eau goudronneuse |
| 25 | 285° | |
| 35 | 355° | |
| 45 | 400° | Maximum goudron |
| 55 | 500° | Fumées blanches |
| 65 | 530° | Eau claire |

Eau de condensation : 400 cm³.
Rendement en goudron, 30 cm³, soit : 12 p. 100 en volume (12 cm³ pour 100 g. de roche).
11,65 en poids (D. 15° 0,971).

*Etude du goudron.*

| | | |
|---|---|---|
| Densité à 15°C. | 0,971 | |
| Composés insolubles dans l'éther de pétrole | 1,95 p. 100 | |
| Composés basiques | 1,50 | |
| Composés précipités par $SO_4H_2$, 5 p. 100 (A) | 6,0 | |
| A — Parties sol. dans $C_6H_6$ | 2,5 | 6,0 |
| A — Parties sol. dans l'alcool | 3,5 | |
| Composés carboxylés ($CO_3$ $Na_2$, 10 p. 100) | néant | |
| Composés phénoliques | néant | |
| Composés solubles dans l'alcool 83 p. 100 | 17 p. 100 | |

*Fractionnement A. S. T M. 100 cm³*

| | | | (Sur Na OH 10 p. 100) |
|---|---|---|---|
| Après 11 minutes 1 goutte à 115° C | | | |
| 8 cm³ | 170° | jaune clair | incolore |
| 55 cm³ | 260° | brun rouge | orangé rouge |
| 82 cm³ | 285° | brun foncé | brun rouge |

*Propriété des fractions.*

| | | |
|---|---|---|
| 8 p. 100 | 170° | |
| 47 | 170-260° | D. 15° : 0,916 |
| 27 | 260-285 | |
| 18 | huile et brai | D. 15° : 0,988 |

Ces résultats analytiques suffisent à montrer que les grès bitumineux du Bichri ont une nature très différente des autres roches bitumineuses. Nous rappelerons que la faible teneur en soufre, et la nature, du type malthènes, de ses constituants, en font une roche très intéressante à exploiter par distillation mais qui ne convient pas telle quelle pour les travaux routiers, comme on a pu en juger dans l'Etat de Syrie.

Dans les distillations que nous avons effectuées, les parties légères et surtout les gaz oils, correspondent pour une grande partie au cracking de l'huile qui se trouve dans ce grès, celui-ci doit être considérés comme un malthe sinon comme un pétrole.

CHAPITRE III.

# Pyrogénation des Lignites.

L'industrie de la pyrogénation des lignites est née au milieu du XIX[e] siècle et a été développée par Grotowsky, Schwarz, Riebeck, Wernecke, Key. Cette industrie est devenue importante en 1858 avec les fours à cylindres verticaux de Rolle [263] ; elle a pris une grande extension en Allemagne. Ce pays retire aujourd'hui des lignites la majeure partie de ses combustibles liquides. En France, on fait de sérieux efforts. Le rendement en goudron des lignites français oscille entre 7 et 8 p. 100.

On appelle rendement théorique en goudron la quantité d'huile que peut donner une lignite par pyrogénation à température progressivement croissante (jusqu'à 500° en général).

Ce rendement est déterminé en laboratoire et donne la limite supérieure vers laquelle pourraient tendre sans jamais l'atteindre, les réalisations industrielles. En Allemagne, la valeur d'un four industriel est souvent indiquée par comparaison avec le rendement théorique qui évidemment, doit être déterminé avec le plus de précision possible. Deux conditions sont indispensables à réaliser dans la distillation, afin que ce rendement optimum en huile soit atteint :

1) L'échauffement doit être « suffisamment progressif pour qu'à chaque température de la masse en distillation, l'épuisement des produits distillant à cette température soit pratiquement atteint ».

2) L'échauffement doit être « convenablement réparti dans l'appareil pour que les produits dégagés ne soient soumis en aucune partie de leur trajet à des températures supérieures à celle qui a provoqué le dégagement » [264].

L'échauffement progressif est assez difficile à réaliser, aussi se produit-il souvent une distillation brusquée avec cracking plus au moins important des produits se dégageant.

Les appareils de laboratoire utilisés sont nombreux, mais nous citons parmi les plus importants :

*a*) la cornue de Fischer [265] ;

Cet appareil est formé d'un bloc d'aluminium dans lequel est creusée la cornue permettant de traiter environ 500 grammes de charbon, avec entraînement à la vapeur d'eau ;

*b*) le tambour rotatif de Fischer, qui permet de traiter 10 à 20 kg. de combustibles ;

*c*) le four Copaux réalisé à l'Ecole de Physique et de Chimie. Il est constitué par une cornue calorifugée par de la silice d'infusoires et chauffée par une résistance électrique. A l'intérieur, est disposé un tube à dégagement par lequel les produits distillés se rendent vers les appareils de condensation.

L'influence des constituants du lignite sur le rendement théorique est assez importante. Elle est mise en évidence par l'exemple suivant emprunté à Graefe [266] :

Distillation séparée des constituants (bitume, acides humiques et charbons) de 100 grammes d'un lignite.

| | | Eau | Goudron | Coke | Gaz |
|---|---|---|---|---|---|
| | | — | — | — | — |
| 18,1 | bitume..... .... | 3 g.,52 | 11 g.,96 | 1 g.,07 | 1 g.,53 |
| 43,3 | acides humiques... | 7 g.,15 | 3 g.,55 | 22 g.,72 | 9 g.,93 |
| 38,6 | charbon restant.... | 1 g.,47 | 12 g.,80 | 11 g.,57 | 12 g.,72 |

Malanowiez [267] a effectué une étude semblable sur les lignites de la mine de Gustaw, à Warty près de Zawiercie en Pologne, dont nous avons extrait les chiffres suivants, concernant la distillation à basse température et par entraînement à la vapeur d'eau, de 100 grammes des divers constituants (1) :

| | Goudron | semi-coke | gaz |
|---|---|---|---|
| | — | — | — |
| acides humiques..... | 3 g.,19 | 63 g. | 25 l. |
| résines..... | 52 g. | 17 g.,6 | 1 l. |
| cire . ..... ..... | 69 g.,7 | 21 g.,3 | 12 l. |
| lignite privé des constituants précédents .. | 4 g.,8 | 66 g.,8 | 19 l. |

(1) Nous rappellerons que le bitume est extrait des lignites par le mélange alcool-toluène et que les résines et les cires sont ses deux principaux constituants.

Ces deux exemples montrent que le rendement en goudron d'un lignite, sera d'autant plus élevé que la teneur en bitume sera plus grande ; fait confirmé par nos résultats de pyrogénation.

Par contre, un lignite pauvre en bitume donnera peu de goudron et beaucoup de coke.

La qualité du goudron obtenu dépend également de ses constituants : le goudron d'un lignite riche en produits humiques présente une teneur assez élevée en phénol et en créosote [268], tandis que celui d'un lignite riche en bitume renferme peu de phénol, mais une quantité notable de paraffine.

Le goudron [269] des lignites en général, renferme surtout des carbures saturés et non saturés, mais aussi de 10 à 15 p. 100 de phénols et de crésols ; des carbures cycliques non saturés, et saturés tels que le benzène et ses homologues ; du chrysène, du picène et une petite quantité d'oxysulfure de carbone. On y trouve des bases pyroliques, pyridiques et quinoléiques ; des alcools, cétones, résines, asphaltes et des composés sulfurés : mercaptans et thiophènes.

Dans nos essais de pyrogénation des lignites, nous avons utilisé le même appareil que pour la pyrogénation des asphaltes et des calcaires bitumineux. D'après les caractéristiques de cet appareil, les rendements que nous obtenons se rapprochent, à notre avis, du rendement théorique dont il vient d'être question.

Nous avons aussi traité le goudron de la même manière que celui obtenu précédemment des asphaltes, mais en solution benzénique. Pour les composés phénoliques et assimilés, on a utilisé une solution de soude à 20 p. 100.

### Lignite de Kaitoulé.

500 grammes de lignite sont mélangés avec 100 grammes de chaux éteinte et placés sur le faux fond de la cornue. 200 grammes de chaux sont placés sur la couche bitumineuse. Dans cette distillation, la cornue a été maintenue dès le début dans le bain de plomb froid.

| Temps (minute) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | la cornue est reliée aux générateurs |
| 15 | 120° | vapeurs et eau |
| 20 | 220° | courant de v. d'eau et de $CO_2$ |
| 25 | 285° | goudron |
| 30 | 320° | |
| 35 | 385° | |
| 40 | 450° | |
| 45 | 500° | |
| 50 | 515° | eau claire |
| 60 | 530° | |

Eau de condensation : 200 cm³

Rendement en goudron : 44 cm³ soit 8,8 p. 100 en volume (8 cm³,8 pour 100 g. de roche).

8,86 en poids (D. 15° : 1,007).

Deux autres distillations nous ont donné respectivement 6,5 et 8 p. 100 (en volume) de goudron.

Etude du goudron en solution benzénique :

| | |
|---|---|
| Densité 15°C ..... | 1,007 p. 100 |
| Composés basiques ..... | 0,365 p. 100 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ à 5 p. 100. | 3,85 p. 100 |
| Composés carboxylés ..... | 1,25 p. 100 |
| Composés phénoliques ..... | 5,18 p. 100 |
| Composés phénoliques et assimilés ..... | 15,43 p. 100 |

Fractionnement A. S. T. M..... 100 cm³

| | |
|---|---|
| Après 6 minutes 1 goutte à | 80° |
| 5 cm³,5 | < 150° |
| 20 cm³,5 | 200° |
| 48 cm³ | 285° |
| 76 cm³ | > 285° |
| Coke | 19 p. 100 |
| Pertes | 4,2 p. 100 |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat (p. 100) | Température | D. 15° C | Carbures éthyléniques (p. 100) |
|---|---|---|---|
| 5,5 | < 150° | 0,809 | 15 |
| 15 | 150 — 200 | 0,877 | 16 |
| 37,5 | 200 — 285 | 0,942 | — |
| 28 | > 285 | 0,957 | — |
| 19 | Coke | | — |
| 4,2 | Pertes | | — |

## Lignite de Blouza.

Les quantités de lignite et de chaux sont les mêmes que dans l'essai précédent.

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | 27° | la cornue est reliée à l'app. de condensation |
| | 135° | fumée et eau |
| 15 | 150° | |
| | 200° | courant de v. d'eau et de $CO_2$ |
| 25 | 270° | goudron |
| 35 | 300° | |
| 45 | 450° | |
| 55 | 500° | eau claire |
| 65 | 530° | |

Eau de condensation : 300 cm³.
Rendement en goudron : 11,5 p. 100 en volume.

CHAPITRE IV.

## Pyrogénation des Schistes.

Comme pour les lignites, l'essai de distillation est primordial, car il est assez difficile de prévoir quel sera le rendement en huile d'après l'analyse immédiate ; il n'existe pas de relation entre les matières volatiles (M. V.), le carbone fixe et le rendement en goudron comme l'indique l'ensemble des chiffres suivants [270] :

| | M.V. | C. Fixe | Cendres | R.Goudron p. 100 |
|---|---|---|---|---|
| | — | — | — | — |
| *Schistes écossais :* | | | | |
| Schiste torbanite (boghead)..... | 61,48 | 8,81 | 29,77 | 44 |
| Roeburn Shale..... | 30,6 | 8,82 | 60,32 | 21,75 |
| Mungle..... | 32,58 | 6,92 | 60,49 | 14,4 |
| Grey..... | 33,97 | 3,91 | 62,12 | 11,2 |
| Broxburn Grey Shale..... | 31,65 | 3,36 | 64,99 | 10,1 |
| Broxburn Curly Shale..... | 22,85 | 4,43 | 72,42 | 10,8 |
| Roman Camp We Shale..... | 21,40 | 1,90 | 76,70 | 7,3 |
| *Schistes d'Autun* : | | | | |
| Boghead Télets..... | 55,96 | 7,20 | 36,84 | 28,8 |
| Margenne..... | 43,12 | 9,25 | 47,63 | 25,2 |
| *Grande couche de Ravelon* : | | | | |
| Banc de pied..... | 20,59 | 15,02 | 64,39 | 8,1 |
| De demi-couronne..... | 21,29 | 8,93 | 69,78 | 6,9 |
| De couronne..... | 20,06 | 7,74 | 72,20 | 7 |
| *Schistes de l'Aumance*..... | 14,60 | 10,20 | 75,20 | 6,1 |
| — *de Noyant* (Allier)..... | 17 | 14 | 69 | 3,0 |
| — *de Vendée*..... | 11,97 | 10,98 | 77,05 | 4,4 |
| — *d'Alexinatz* (Serbie)..... | 43 | 11,40 | 45,6 | 18,0 |

Les rendements peuvent naturellement varier avec la conduite de la pyrogénation, mais pas suffisamment pour expliquer les différences de rendement ci-dessus. Il faut donc les attribuer à la décomposition de la matière organique qui ne se fait pas d'une façon identique dans tous les cas. Cette différence dans la décomposition peut tenir à la nature de la matière organique elle-même et aussi aux constituants minéraux des roches. La matière organique est toujours un complexe de carbone, d'hydrogène, d'azote et de soufre, complexe dépendant vraisemblablement du milieu où s'est produite l'évolution du gel primitif. Les constituants minéraux en particulier, et de nombreux autres facteurs, ont pu agir sur la vitesse d'évolution, tant par leur concentration que par leur nature.

Le tableau précédent montre suffisamment que l'analyse immédiate habituelle ne suffit pas pour apprécier la valeur d'un schiste. On peut se demander si la détermination de la teneur en matière organique, par élimination de la partie minérale, est suffisante. Nous ne le pensons pas, car, ne connaissant pas la composition de cette matière organique, on ne peut prévoir la façon dont elle va se comporter à la pyrogénation ; il faut donc avoir recours, pour plus de certitude, à l'analyse élémentaire. Celle-ci peut très bien être effectuée sur le schiste lui-même, en tenant compte du gaz carbonique provenant des carbonates.

Nous partageons entièrement l'avis de Robertson [**271**] que la pyrogénation de la matière organique isolée ne peut donner d'une façon rigoureuse, le taux de goudron du schiste dont elle provient. L'état de division de cette matière organique telle qu'elle se trouve dans la roche, n'est en effet plus respecté ; et d'autre part il paraît certain que les constituants de la partie minérale ont une influence sur la pyrogénation tant par leur état physique que par leur nature chimique.

Nous sommes persuadé que les essais de pyrogénation au laboratoire ne peuvent donner que des renseignements incomplets sur la nature des composés que l'on peut obtenir dans une opération industrielle et sur la façon de la conduire. Les essais de laboratoire doivent être complétés par des essais semi-industriels. Nous nous sommes très bien rendu compte de ces différences quand nous avons effectué des essais de pyrogénation dans un appareil pouvant traiter 15 kilos de produits. Nous avons abandonné cette étude par la suite, à cause des difficultés rencontrées dans le chauffage de l'appa-

reil, avec les moyens réduits dont nous disposions. Le rendement en goudron était inférieur d'environ 40 p. 100 à celui que nous obtenions avec l'appareil précédemment décrit.

D'après nos essais de distillation, nous pensons que les composés minéraux influent surtout sur la température de dissociation qui se trouve abaissée ou élevée ; ils ne changent pas sensiblement le rendement final en goudron, mais agissent surtout sur les réactions secondaires, amenant ainsi des répartitions différentes de produits légers et lourds.

L'industrie des schistes est bien française ; c'est en effet Reichenbach et Laurent vers 1830 qui distillèrent des schistes pour préparer leur « lampéline ». En 1839, Selligue construisit la première usine de distillation aux environs d'Autun, alors que J. Young ne fondait l'industrie écossaise qu'en 1850, précédant celle du pétrole de quelques années seulement. Cette industrie ne s'est pas développée beaucoup malgré la quantité importante des schistes rencontrés.

On doit dire que s'ils sont très répandus, ils ne contiennent en général qu'une matière organique relativement pauvre en carbone, donnant presque toujours des produits de pyrogénation intéressants mais en faible quantité.

Le problème de la meilleure utilisation des schistes est encore loin d'être résolu. Certains pensent qu'il y a intérêt à rechercher les produits gazéifiés, ou le sulfate d'ammoniaque, d'autres qu'il vaut mieux s'efforcer d'obtenir des hydrocarbures légers en sacrifiant les paraffines. Dans nos essais, nous n'avons envisagé que la carbonisation à basse température. Faut-il essayer d'obtenir directement le maximum de produits légers par une seule opération de pyrogénation effectuée au besoin en présence de catalyseurs appropriés ? Nous ne le croyons pas. Nous pensons que ce but sera atteint plus facilement par l'hydrogénation catalytique des portions du goudron privées des produits légers, en présence de catalyseurs de rupture, comme par exemple, les sulfures de cobalt et de molybdène. Cette hydrogénation serait effectuée après une asphaltisation des produits à traiter. Nous espérons poursuivre nos essais dans cette voie.

Les constituants des goudrons de schiste dépendent naturellement du mode de pyrogénation. Ils ont, suivant le schiste traité, des caractères chimiques extrêmement variables ; les produits distillés se classent entre ceux qui proviennent des huiles de goudron de lignite et ceux provenant des pétroles.

On peut y rencontrer [272] « avec des hydrocarbures aromatiques, paraffiniques, oléfiniques et naphténiques, des pyridines, des pyrrhols, de la quinoléine, des nitriles d'acides gras, des phénols, des crésols, des mercaptans », des thiophènes supérieurs et des thiocétones.

Tous nos essais de distillation ont porté sur 500 grammes de schiste concassé, mélangés à 50 grammes de chaux, et au-dessus desquels étaient placés 200 grammes de chaux libre. La distillation a été conduite comme de coutume, et le goudron a été étudié comme celui des lignites.

## I. — Gisement de Kfar Sélouane.

*Distillation.*

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 minute | 27° | cornue reliée à l'app. de condensation |
| 15 | 200° | |
| | 250° | eau goudronneuse |
| 25 | 280° | goudron |
| 35 | 360° | |
| 45 | 420° | |
| 55 | 480° | |
| 65 | 520° | |
| 75 | 600° | eau claire |

Eau de condensation : 220 cm³.

Rendement en goudron : 90 cm³ soit 18 p. 100 en volume (18 cm³ pour 100 g. de roche).

16,25 en poids (D. 15° : 0,903).

*Etude du goudron.*

| | |
|---|---|
| Densité à 15° | 0,9 |
| Composés basiques (organiques) | 1,25 p. 100 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$, 5 p. 100 | 0,1 (soluble dans l'alcool à 83°) |
| Composés carboxylés | néant |
| Composés phénoliques | 1,55 |
| Paraffine cristallisée | 13,15 (fraction > 285°) |

Fractionnement A. S. T. M..... 100 cm³

(sur Na OH, 10 p. 100)

Après 7 min. 1re goutte à 82°

| | | | |
|---|---|---|---|
| 11 cm³ | 150° | jaune clair | incolore |
| 24 cm³ | 200° | orangé | jaune |
| 47 cm³ | 285° | orange rouge | orange avec fluoresc. verte |
| 87 cm³ | > 285° | brun rouge | orangé |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat (p. 100) | Température | D. 15° | Composés non saturés |
|---|---|---|---|
| 11 | 150° | 0,762 | 20 |
| 13 | 150 — 200 | 0,809 | 17 |
| 23 | 200 — 285 | 0,861 | — |
| 40 | 285 | 0,890 | — |
| 10 | Coke | — | — |
| 3 | Pertes | — | — |

## II. — Gisement de Djezzin.

*Distillation.*

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | 120° | Cornue reliée à l'app. de condens. |
| 10 | 250° | |
| 15 | 275° | Eau huileuse |
| | 295° | Goudron |
| 20 | 360° | |
| 30 | 415° | |
| 40 | 500° | |
| 50 | 520° | |
| 60 | 580° | Eau claire |

Eau de condensation..... 330 cm³
Rendement en goudron... 45 cm³
soit : 9 p. 100 en volume (9 cm³ pour 100 g. de roche)
8,118 p. 100 en poids (D. 15° : 0,902)

Deux autres distillations nous ont donné respectivement les rendements de 9,5 et 7,5 p. 100 en volume.

*Etude du goudron en solution dans l'éther de pétrole.*

| | | | |
|---|---|---|---|
| Densité à 15° | | 0,902 | |
| Composés basiques (organiques) | | 0,96 | |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ (5 p. 100) | | 5,11 (A) | |
| (A) | Parties solubles dans $C_6H_6$ | 2,55 | 5,11 |
| | Parites solubles dans l'alcool à 85° | 1,95 | |
| | Parties solubles dans la pyridine | 0,61 | |
| Composés carboxylés | | 0,93 | |
| Composés phénoliques | | 1,65 | |
| Paraffine cristallisée | | 2,42 | |
| Fractionnement A. S. T. M. | | 100 cm³ | |

(sur Na OH. 10 p. 100)

Après 9 minutes 1 goutte à 65°

| | | | |
|---|---|---|---|
| 5 cm³ | 85° | jaune | incolore |
| 12 cm³ | 150° | jaune orangé | jaune faible |
| 28 cm³,5 | 200° | orangé | jaune |
| 90 cm³ | > 200° | brun orangé | orangé avec fluoresc |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat (p. 100) | Temps | D. 15°C. | Carbures éthyléniques |
|---|---|---|---|
| 17 | < 150° | 0,780 | 25 |
| 16,5 | 150-200 | 0,815 | 22 |
| 56,5 | > 200 | — | — |
| 8 | coke | | |
| 2 | pertes | | |

## III. — Gisement de Srifa.

*Distillation.*

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | Cornue reliée à app. de condensation |
| 5 | 120° | Eau jaune |
| 15 | 240° | Goudron |
| | 255° | |
| 25 | 360° | |
| 35 | 480° | |
| 45 | 515° | |
| 55 | 525° | |
| 65 | 540° | |

Eau de condensation : 285 cm³.

Rendement en goudron : 25 cm³,5, soit : 4,5 p. 100 en volume (4 cm³,5 pour 100 gr. de roche).

4,3 p. 100 en poids (D. 15°C — 0,957).

*Etude du goudron.*

| | |
|---|---|
| Densité à 15°C | 0,957 |
| Composés basiques organiques | 2,65 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ (5 p. 100) | 0,2 |
| Composés carboxylés | néant |
| Composés phénoliques | 1,85 |

Fractionnement A. S. T. M. ..... 100 cm³

(sur Na OH. 10 p. 100

—

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Après 6 minutes : | 1re goutte à | 95° | | |
| | 12 cm³ | 150° | jaune | incolore |
| | 22 cm³,5 | 200° | orangé | jaune |
| | 40 cm³,5 | 285° | brun orangé | orangé fluor. verte |
| | 86 cm³,0 | <285° | brun | orangé rouge |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat p. 100 | Température | D. 15° C. | Carbures éthyléniques |
|---|---|---|---|
| 12 | < 150 | 0,826 | 28 |
| 10,5 | 150–200 | 0,864 | 23 |
| 18 | 200-285 | 0,907 | — |
| 41,5 | > 285 | 0,949 | — |
| 11 | coke | | |
| 3 | pertes | | |

## IV. — Gisement de Hasbaya.

*Distillation.*

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | Cornue reliée à app. de condens. |
| 8 | 250° | Fumée et eau} |
| 15 | 285° | Eau goudronneuse |
| — | 300° | Goudron |
| 25 | 400° | |
| 35 | 455° | |
| 45 | 500° | |
| 55 | 530° | Eau claire |

Eau de condensation ..... 250 cm³
Rendement en goudron... 6 cm³,5
soit 13 p. 100 en volume. (13 cm³ pour 100 g. de roche)

Deux autres distillations nous ont donné respectivement 10 et 12 p. 100 en volume.

Fractionnement A. S. T. M..... 100 cm³

(Sur NaOH 10 p. 100)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Après 7 min. | 1re goutte à 76° | | |
| 3 cm³ | 130° | | |
| 10 cm³ | 150° | jaune | incolore |
| 25 cm³ | 200° | orangé | jaune |
| 55 cm³ | 275° | brun orangé | orangé, fluor. verte |
| 88 cm³ | > 275° | brun | orangé rouge |

## V. — Gisement de Kaldoun.

*Distillation.*

| Temps (minutes) | Température | Observations |
|---|---|---|
| 0 | — | cornue reliée à appareil de condens. |
| 5 | 150° | eau et fumée. |
| 10 | 220° | |
| | 240° | odeur d'hydrogène sulfuré. |
| 15 | 300° | fumées et eau goudronneuse. |
| | 320° | goudron. |
| 20 | 400° | |
| 25 | 450° | |
| 30 | 480° | |
| 40 | 500° | |
| 50 | 540° | eau claire. |
| 55 | 550° | |

Eau de condensation.... 400 $cm^3$
Rendement en goudron.. 30 $cm^3$
soit 60 p. 100 en volume (6 $cm^3$ pour 100 g. de roche)
5,84 en poids (D. 15° : 0,974)

Deux autres distillations nous ont donné respectivement les rendements de 5 et 7 p. 100 en volume.

*Etude du goudron.*

| | |
|---|---|
| Densité 15°C | 0,974 |
| Composés basiques (organiques) | 0,961 |
| Composés précipités par $SO_4H_2$ (5 p. 100) (A) | 2,49 |
| A) { Parties solubles dans la pyridine 1,53 / Parties solubles dans alcool à 85 p. 100 0,96 } | 2,49 |
| Composés phénoliques | 1,65 |
| Composés carboxylés | néant |

Fractionnement A. S. T. M..... 100 cm³

| | | |
|---|---|---|
| Après 8 minutes | 1re goutte à | 127° |
| | 7 cm³,5 | < 150° |
| | 20 cm³,5 | 150-200° |
| | 43 cm³ | 200-285° |
| | 63 cm³ | 300° |

*Propriétés des fractions.*

| Distillat | Température | D. 15° |
|---|---|---|
| 7,5 | < 150° | 0,808 |
| 13 | 150 — 200 | 0,830 |
| 22,5 | 200 — 285 | 0,896 |
| 20 | 285 — 300 | 0,930 |

## Tableaux comparatifs des principaux résultats des essais de pyrogénation.

Calcaires bitumineux et asphaltite.

| Nature des essais | Dj. Kohdre | Dj. Bichri B. | Homs-Palmyre | Asphaltite * | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Chaux | Phosphate |
| 100 g. de roche brute : | | | | | |
| matière organique totale. | 22,8 | 13,05 | 37,2 | 99,81 | 99,81 |
| rendement en goudron .. | 8,76 | 11,65 | 20,1 | 53,9 | 56,21 |
| rendement rapporté au bitume seul..... | 38,5 | 89 | 54,3 | | |
| dens. à 15° C du goudron. | 0,974 | 0,971 | 0,965 | 0,946 | 0,956 |
| 100 g. de goudron : | | | | | |
| asphalte dur ..... | 0,25 | 1,95 | 1,66 | 2,32 | 2,21 |
| composés basiques ..... | 1,25 | 1,50 | 0,62 | 0,78 | 0,57 |
| précipité sulfurique..... | 6,10 | 6 | 3,42 | 8,05 | 4,32 |
| part. soluble dans $C_6H_6$.. | 3,66 | 2,55 | 2,07 | | 1,40 |
| — — alcool. | 2,44 | 3,55 | 1,55 | | 0,101 |
| comp. sol. dans l'alcool | | 17 | 1,85 | 7,5 | 1,21 |
| composés phénoliques .. | 1,02 | 0 | 0,51 | 0,55 | 0,52 |
| Fractionnem. A.S.T.M. 100 $cm^3$: | | | | | |
| portion distillat < 150° ..... | 4 | 8 | 10,2 | 8,2 | 7,8 |
| densité à 15° C..... | 0,784 | | 0,798 | 0,782 | 0,795 |
| carbures éthyléniques p, 100. | 19 | | 21,25 | 25 | 26,25 |
| portion de distillat 150-300°.. | 43,5 | 74 | 39,8 | 30,8 | 36,2 |

* Il s'agit des goudrons obtenus en effectuant la pyrogénation en présence de chaux et de phosphate de calcium.

Calcaires et Calc-Schistes.

| Nature des essais | Kfar-Selouane | Djezzin | Srifa | Kaldoun | Hasbaya |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 g. de roche brute : | | | | | |
| matière organique totale. | 27,73 | 17,34 | 7,65 | 11,58 | 17,65 |
| rendement en goudron .. | 16,3 | 8,2 | 4,30 | 5,84 | 13 |
| rendement rapporté à la matière organique..... | 60 | 47,4 | 56,6 | 50,7 | 73 |
| 100 g. de goudron : | | | | | |
| densité à 15° C..... | 0,903 | 0,902 | 0,957 | 0,974 | |
| composé basiques..... | 1,25 | 0,96 | 2,65 | 0,961 | |
| précipité sulfurique ..... | 0,1 | 5,11 | 0,20 | 2,40 | |
| composés phénoliques... | 1,55 | 1,65 | 1,85 | 1,65 | |
| Fractionnem. A.S.T.M 100 $cm^3$: | | | | | |
| portion de distillat < 150° C.. | 11 | 17 | 12 | 7,5 | 10 |
| densité à 15° C..... | 0,762 | 0,780 | 0,726 | 0,808 | |
| carbures éthyléniques ..... | 20 | 25 | 28 | | |
| portion de distillat 150-285° .. | 36 | 16,5(1) | 28,5 | 35,5 | |
| paraffine (sur portion>285°C). | 13,15 | 2,42 | | | |
| portion de distillat > 285°. .. | 40 | 56,5(2) | 41,5 | 20 (3) | |
| Coke..... | 10 | 8 | 11 | | |
| pertes..... | 2 | 2 | 3 | | |

(1) p. 100 distillat entre 150-200°. (2) distillat > 200°.

(3) p. 100 distillat entre 285-300°.

# RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

En résumé, dans ce travail,

Nous avons donné une mise au point des connaissances chimiques sommaires concernant les charbons, asphaltes et pétroles des Etats du Levant sous Mandat français.

Nous nous sommes procuré des échantillons de ces roches (lignites, asphaltite, calcaires et calcschistes bitumineux, grès imprégnés de pétrole).

Nous avons étudié successivement la partie minérale et la partie organique des principaux types, nous avons effectué des essais de pyrogénation de ces roches et étudié les goudrons obtenus.

I. *Analyse.* — Nos études analytiques nous ont conduit à discuter et dans certains cas à modifier les techniques en usage.

Elles nous ont aussi conduit à classer certaines des roches étudiées d'après la solubilité de leurs constituants organiques dans les solvants organiques.

Nous considérons successivement dans ce travail :

Les calcaires et calcschistes à matière organique sensiblement insoluble dans les solvants organiques,

Les lignites,

Les roches asphaltiques (asphaltite et calcaires asphaltiques) à matière organique soluble dans les solvants organiques,

Les grès imprégnés de pétrole.

*a) Calcaires et calcschistes à matière organique insoluble dans les solvants.* — Ces roches s'apparentent ainsi avec les schistes bitumineux. Mais la matière organique, isolée par dissolution de la partie minérale dans les acides semble contenir des composés humiques combinés, du type des humines, comme les charbons, tandis qu'il est admis que les schistes bitumineux ne contiennent pas ces composés humiques.

Les solvants organiques, le benzène par exemple, nous ont permis d'isoler des roches une proportion de 1 à 2 p. 100 de produits ressemblant beaucoup aux cires-résines sur lesquelles les réactions des stérols sont positives.

Nos essais de séparation de la matière organique, nous ont montré la nécessité d'éliminer le quartz libre pour faciliter le traitement fluorhydrique. Nous avons démontré que la teneur en matière organique ainsi déterminée ne permet pas en général d'apprécier correctement la valeur d'une roche bitumineuse en temps que matière première de préparation de carburants : une roche calcaire, peu ou pas pyriteuse, donne rapidement un résidu organique, tandis qu'une roche fortement siliceuse et pyriteuse exige de nombreux traitements chlorhydriques, azotiques et fluorhydriques, qui provoquent vraisemblablement des modifications assez profondes.

*b*) Nous avons extrait le bitume des lignites en atmosphère inerte pour éviter, au cours de l'opération, l'oxydation du bitume isolé et l'insolubilisation, dans la solution sodique à 2 p. 100, des produits humiques dont la détermination ultérieure ne serait plus exacte.

Après une mise au point des connaissances actuelles sur les produits humiques rencontrés dans les charbons, nous avons indiqué une méthode facilitant la filtration des acides humiques floculés, considérée comme impossible par certains auteurs.

Nous avons utilisé comme agent filtrant, le naphtalène précipité qu'il est facile d'éliminer ensuite par sublimation. Nous avons défini les conditions d'une bonne filtration et du séchage en atmosphère neutre : gaz carbonique-naphtalène. Nos analyses nous ont conduit à distinguer : les lignites bitumineux de la région de Bécharré et les lignites non bitumineux et très riches en pyrite de la région de Djezzin.

Les lignites de cette dernière région donnent lieu à la formation de pseudo-alun connu encore sous le nom d'alun de plume.

Tous les lignites étudiés renferment plus ou moins de résine fossile, très souvent invisible à l'œil, mais facilement mise en évidence par un examen à la lumière de Wood où elle apparaît avec une fluorescence violette.

*c*) Les roches bitumineuses ,dont la matière organique est soluble dans les solvants organiques, constituent les différentes

variétés d'asphalte naturel. Nous avons montré combien il y a encore d'imprécision dans la terminologie de ces matières tant à l'étranger qu'en France. Après une mise au point des connaissances acquises sur la composition complexe des asphaltes et sur leurs propriétés, nous avons procédé à la séparation des constituants organiques, en utilisant la méthode de dissolutions successives. En raison de la sensibilité de ces composés, tant à la lumière qu'à l'oxydation, nous avons effectué la dissolution en atmosphère carbonique dans un appareil que nous avons construit, où l'extraction, la filtration et la séparation du solvant se font automatiquement à l'abri de l'air.

Notre étude montre que l'on trouve, dans les Pays sous Mandat français, toutes les variétés d'asphalte rencontrées ailleurs, alors que tous les ouvrages de chimie traitant de ce produit, ne signalent que la variété « asphaltite ».

Le bitume des calcaires de la région comprise entre Palmyre et Homs, est en partie constitué par des malthènes, des asphaltènes et des résines de pétrole ; le bitume des calcaires de la région de Lattaquié est constitué par des asphaltènes, des malthènes et des carbènes ; tandis que celui des grès du Djebel Bichri renferme une forte proportion de malthènes. L'asphaltite de Hasbaya est constitué en majeure partie par des asphaltènes très riches en soufre.

*d*) Sans insister sur les suintements pétrolifères qui sont pour ainsi dire insignifiants, nous avons précisé que le suintement de Tchengen était entretenu, et pouvait être regardé comme un pétrole asphaltique paraffineux sulfuré.

*e*) Nous avons terminé l'étude des roches bitumineuses par l'analyse élémentaire de leur partie organique. Nous avons adapté et modifié la méthode de Heslinga pour le dosage du carbone et de l'hydrogène par oxydation ; nos expériences nous ont permis de fixer les meilleures conditions opératoires.

II. Dans la seconde Partie de notre travail, nous avons fait l'étude expérimentale et critique de la pyrogénation des roches bitumineuses étudiées.

La pyrogénation est faite dans un appareil présentant une zone de chauffage correspondant au tiers de sa hauteur dans laquelle la température ne dépasse pas 550-600°, les roches à essayer n'occupent que cette partie de la cornue. Les composés qui prennent naissance sont rapidement amenés dans la

partie supérieure de la cornue par un courant de gaz carbonique et de vapeur d'eau surchauffée. En opérant de cette façon, toute surchauffe est évitée et les composés volatils produits se trouvent acheminés à une vitesse allant en diminuant comme la température, de la zone de pyrogénation à la tubulure latérale de la cornue grâce à la présence d'une certaine quantité de chaux ajoutée qui se combine partiellement avec le gaz carbonique.

L'étude des goudrons obtenus nous a permis d'apprécier leur qualité et celle du mode de pyrogénation utilisé.

*a*) Les essais comparés de pyrogénation de l'asphaltite, en atmosphère neutre et en atmosphère d'oxygène, nous ont permis de préciser les meilleures conditions de pyrogénation des calcaires bitumineux. L'opération doit être effectuée en atmosphère non oxydante, sinon on remarque un abondant dégagement de gaz incondensables et le rendement total en goudron diminue considérablement. La quantité de goudron que l'on peut obtenir varie naturellement avec la nature des constituants du bitume : les malthènes donnent plus de goudron que les asphaltènes et ces derniers plus que les carbènes, etc...

*b*) Pour les lignites, si l'on compare les rendements en goudron que nous avons obtenus, on remarque que ce mode de pyrogénation améliore la qualité du goudron en diminuant sa teneur en composés oxygénés à la présence desquels est due précisément la moins-value des goudrons de lignites utilisés comme carburants.

*c*) La pyrogénation des calcaires et calcschistes bitumineux, nous a conduit à reconnaître que si l'analyse immédiate habituelle n'est pas suffisante pour apprécier un schiste, la détermination de la teneur en matière organique ne l'est pas davantage : la nature et la composition de la partie minérale jouent un rôle certain.

III. L'ensemble de nos résultats expérimentaux nous permet les considérations industrielles suivantes :

Les roches asphaltiques sont peu utilisées comme source de carburants à cause de leur valeur marchande assez élevée comme matériaux de route. Mais dans les pays pauvres en pétrole, il semble que le problème d'utilisation est un peu différent. L'Economie italienne tente avec succès l'utilisation des roches asphaltiques de Raguse qui ne titrent que 8 p. 100 de bitume, en moyenne, avec un rendement de 4 kilos

de goudron pour 100 kilos de roche brute. Les nombreux essais de pyrogénation et d'hydrogénation catalytique, effectués sur ces roches, semblent démontrer que ces opérations sont plus faciles que sur les lignites et les schistes. Nos essais viennent confirmer ce point de vue, car les goudrons obtenus par pyrogénation se rapprochent davantage du pétrole brut.

En Syrie, la proximité des gisements pétrolifères iraquiens semble interdire toute tentative industrielle de distillation dans le but de produire des carburants légers ou des lubrifiants, mais nous sommes persuadé que la préparation d'émulsions bitumineuses pour travaux routiers, trouverait un débouché rémunérateur.

Ces roches asphaltiques pourraient être « fluxées » avec les huiles obtenues par la distillation des calcschistes comme on le fait en France avec les huiles d'Autun.

Les calcschistes et les lignites, malgré leur rendement élevé en goudron, ne peuvent alimenter de grosses entreprises, mais de petites industries locales de produits d'entretien pourraient y puiser leur matière première.

# INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.


1. Livre de la Genèse, chapitre VI, verset 4 (préface d'une brochure publiée à Berne en 1721 par le Dr grec Eirini d'Erynys).
2. *Loc. cit.*, chapitre XI, verset 3.
3. Diodore de Sicile. — Livre II, chap. 4 et 5.
4. I. Huguenet. — Asphaltes et naphtes. 1re édition, Mathias, éditeur. Paris 1846, et 2e édition, mai 1852.
5. Strabon. — **16**, chapitre XII.
6. Lartet. — *Bull. de la Soc. Géo. de France*, 2e série, **24**, p. 12 (séance du 5 novembre 1866).
7. I. Huguenet. — *Loc. cit.* p. 280.
8. Diodore de Sicile. — **1**, **1-11**, chap. XXXIX.
9. Lartet. — *Loc. cit.*, p. 12.
10. Histoire Universelle, **6**, **1**, **19**, chap. XXV.
11. F. Gudouin. — Chimie et Ind. (congrès inter. des comb. liquides), mai 1923, p. 254.
12. Erini d'Erynys. — Dissertation sur l'asphalte ou ciment naturel. 1721.
13. M. Romanet du Caillaud. — *C. R. Soc. géo.*, 1885, p. 120.
14. M. Romanet du Caillaud. — *Loc. cit.*, 1887, p. 292.
15. Huguenet. — *Loc. cit.*, p. 66.
16. A. Cambray. — (Congrès des combustibles liquides, oct. 1922), numéro spécial, mai 1923, p. 402.
17. Brochi. — Geor. Vol. III, 1842.
18. Botta. — Observations sur le Liban et l'Anti-Liban, 1883.
19. Russeger. — Reisen in Europa. Band. I, Thil., II.
20. G. Zumoffen s. j. — Géologie du Liban, p. 58, Henry Barrère édit., Paris 1926.
21. Hitchcock. — *Rep. ass. Amer. Géol. And. Natur.*, Boston, 1843.
22. Huguenet. — *Loc. cit.*, p. 95-100.
23. Lynch. *Official rep. loc. cit.*, 1852, p. 115.
24. Lynch. — *Official rep. loc. cit.*, 1852, p. 185.
25. Lartet. — *Bull. Soc. géogr. de France*, séance du 5 novembre 1866, p. 14.
26. Hitchcock. — *Loc. cit.*, p. 364.
27. Lynch. — *Official rep. loc. cit.*, 1852, p. 155.
28. E. G. Rey. — Reconnaissance de la Montagne des Ansaries. *Bull. Soc. Géogr.* **11**, p. 433-469. Paris.
29. O. Fraas. — *Géologishes Ans. dem. Oriente*, 1877, *p.* 58.
    O. Fraas. — *Drei monate am. Libanon* (Stuttgart 1876).
    O. Fraas. — *Geologishes ans dem Libanon. Jahrb. Ver. Nat. Würti*, 1878, **24**.
30. M. Noetling. — *Zeitschrift. d. D. Géol. Gesellschaft*, 1886, p. 824.
31. M. Blankenhorn. — Grründzüge der Géologie und der physikalischen Géographie von Nordsyrien, Berlin, 1891.

32. Jaccard. — Le pétrole, l'asphalte et le bitume, 1895, p. 150, 151 et 253, Alcan édit., Paris.
33. C. Elschner. — Der asphalt und bituminösen Kalke des Toten Meeres, *Chem. Revue Uber die Fest und Harz Industrie.* 1901, **8**, N° 8, Berlin.
34. Blankenhorn. — *Zeitsche. f. prakt. géol.*, 1903, **11**, N° 8, p. 294-298.
35. Peckam. — Asphaltpaving, 1904.
36. Friedrich Konig-Hietzing. — Pétroleum, 1921, N° 34, p. 1259-61.
37. H. A. Cumberhatch. — *Board of Trade Journal.* 1908, vol. 61, p. 38-39.
38. I. M. Toll. — *Enginering and Mining Journal*, 1921, V. 112, N° 22, p. 850.
39. G. Zumoffen, s. j. — Notes sur la Géologie du Liban. Marseille, Chambre de commerce, 1919.
40. I. M. Toll. — *Loc. cit.*, p. 846-853.
41. Ed. Markwald. — Die Asphaltager von Lattaquia-Pétroleum, N° 5, p. 15-170.
42. Ct. Veyrier. — Chimie et Ind., N° spéc., Mai 1923, p. 420-422.
43. Boisselet, P. Fersch. — *Bull. du Laboratoire du pétrole*, déc. 1922, E, fasc. 2, p. 168-70.
44. Boisselet et A. Noegellen. — *Loc. cit.*, déc. 1923, **1**, fasc. 4, p. 379.
45. A. Brawer. — Sammlbuch der hébraïschen. *Gesell. zur Erforschung von Palästina.* **2**. Jérusalem.
46. Marcusson. — Die Naturlichen und Kunstichen Asphalte, Leipzig., 1921, p. 19.
47. H. Abraham. — Asphalt et Allied substances, p. 155, 157 et 177 édit., 1929.
48. E. J. Fischer. — Die naturlichen und Kunstlichen asphalte und Peche, Leipzig, 1928, p. 60.
49. D. Cantalupo. — L'esplorozione scientifica della Syria l'altremare. Juin, 1930, Rome.
50. E. Aubert de la Rue. — Ressources minières des Etats du Levant, Mines et Carrières, octobre 1930.
51. Picard. — *Z. Deutsch. Géol. Ges.*, 1931, **83**.
52. L. Dubertret. — Les gisements d'hydrocarbures minéraux de la Syrie et du Liban. *C. R. Ac. Sc.*, 22 janvier 1934. Annales des combustibles liquides janv.-fév. 1935, p. 32-53.
53. Langbein. — *Zeitschrift für angeivandte Chemie* 1900, N° 49-50.
54. W. Lepper. — *Z. Untersuch Lebensmittel* 1930, **59**, N° 1. p. 79-81.
55. C. Padovani. — 7e Congrès de chimie industrielle, 1928, p. 177.
56. W. Eller. — Brennstoff Chemie 7, 1926, p. 17.
57. Boisselet. — *Loc. cit.*, p. 230.
58. Langbein. — Zeit für angewandte Chemie, 1900, p. 1232 et Braunkkohle 1906, p. 501.
59. Ed. Graefe. — Braunkohle 1906, p. 506.
60. F. P. Treadwell. — Manuel de Chimie Analytique, 1920, **11**, p. 446, etc...
61. Al. Jouniaux. — Leçon de Chimie Analytique, 1931, p. 210.
62. Niggli. — *Zeits für anorg. chem.* 1919, **106**, p. 126.
63. Lassieur. — *Bull. Soc. Chim.* 1929, (4e), **39**, p. 1759.
64. J. P. Pascal. — *C. R. Ac. Sc.*, 1922, **275**, p. 814.
65. Al. Jouniaux. .. *Loc. cit.*, p. 211.

66. Treadwell. — *Loc. cit.*, p. 449.
67. Natalis de Wailly. — Histoire de Saint-Louis, e, p. 18, Hachette éd., Paris.
68. Pictet. — *Mémoire de la Soc. de Phys. et d'Hist. Nat. de Genève*, **12**, p. 292.
69. Kogermann. — *Arch. Nat.*, Estlands 10, 1931, p. 61, 141.
70. Mackee et Godwin. — *Ind. eng. chem.*, 1923, **15**, 343.
71. Treibs-Liebigs. — *Ann. Chem.*, **106**, p. 171 ; **509**, p. 103 ; **510**, p. 42.
72. J. Barlot, G. Hradil. — *C. R.*, XIVe Congrès de Chimie industrielle, 21-27 , oct. 1934.
73. Narbutt. — *Zeit. angew. chem.*, 1922, 35-238.
74. J. Barlot. - *C. R. Ac. Sc.*, séance du 10 avril 1933, **196**, p. 1116.
75. Marécaux. — *Thèse Sc.*, Nancy, 1934.
76. J. Barlot. — Le fractionnement des huiles de schistes de Creveney. *C. R.* 14e Congrès de Chimie Industriellle, p. 424.
77. Ed. Graefe. — L'industrie des goudrons de lignite p. 9. Béranger éd., Paris 1929.
78. Mac. Kintosh. — *Chem. News*, 1886, **54**, p. 102.
79. Gautier et Clausmann. — *C. R. Ac. Sc.*, 1913, **157**, 176.
80. Daniel. — *Z. anorg. chem.*, 1904, **38**, p. 290.
81. Stolba. — *J. Prakt. chem.*, (1) 1864, 90-183.
82. A. Mailhe. — Traité de chimie minérale de P. Pascal., **5**, p. 304.
83. Parr et Poweil. — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, p. 1077.
84. Kirchheinner. . . *Chimie et Ind.*, oct. 1935, N° 4, p. 798.
85. F. Colomer et Ch. Lordier. — Combustibles industriels Dunod. Paris, 1921.
86. D. Holde. — Huiles et graisses, p. 888. Béranger éd., Paris 1929.
87. G. Kraemer et A. Spilker. — Ber., 15, 1212, 1902.
88. Schecthauer. — Braunkohle, 1904, **3**, 98.
89. Marcusson-Smelkus. — *Chem. Ztg.*, 1917, **41**, 129, 150.
90. G. Kraemer et A. Spilker. — Ber, 1902, **35**, p. 126.
91. Marcusson-Smelkus. — *Loc. cit.*, 1922, p. 46-701.
92. E. Graefe. — Braunkohle, 1917, **6**, p. 220.
93. H. Tropsch, H. Kreutzer. — *Brennstoffchemie*, 1922, **3**, 177, 193, 212.
94. Pschorr et Pfaff. — *Zeits. angew. chem.*, 1921, **34**, 334.
95. Hübuer. — *Dissert, Halle*, 1903, 20.
96. E. Graefe. — Braunkohle, 1917, **6**, 218, die Braunkolenteerindustrie, 1922, p. 113.
97. Walden. — *Chem. Ztg.*, 1906, **30**, 1167.
98. Warren. — *Chem. News.*, 1906, **93**, 228.
99. Kumagawa et Suto. — *Bioch.*, 1908, ,**8** 212.
100. Graefe. — Braunkohle, 1907, N° 13, p. 223.
101. E. Graefe. — *Braunkolenteerindustrie*, 1922, p. 37.
102. Scheithauer. — *Braunkohle*, 1904, **3**, 99.
103. D. J. W. Keulen. — *Chim. Ind.*, 1935, p. 837 et 1339.
104. Brev. all. de la Riebeckshe Montanwerke, N° 305-349.
105. Fischer et Gluud. — Braunkohle, 1916, p. 235.
106. W. Eller. — *Brennstoff. Chem.*, 1926, **7**, p. 17.
107. G. Simeck et R. Kassler. — *Brennstoff. chem.*, 1932, **13**, p. 121, 126.
108. E. W. Witowa. — *Brennstoff. Chem.*, 1935, **16**, N° 2, p. 21-24.
109. M. Mailhe. — *Jour. us. gaz.*, 1927, p. 393.
110. Sven Oden. — Die Huminsaüren, Leipzig,1922, p. 29 et 31.

111. H. Strache et R. Lant. — Kohlenchimie, Leipzig., 1924, p. 207. d'après Podbreznik, *Thèse Fac. des Sciences de Bordeaux*, 1928.
112. Bergius. — Eine nachbildung des Entschung prozesses der Steinkohle, 1913, p. 48, Halle a. S.
113. Chardet. — *Rev. gén. de chim. pure et appliq.*, 1914, **17**, 214. *C. R. Ac Scien.*, 1914, **159**, p. 1001.
114. Wheeler et Jones. — The constitution of. Coal. *J. Chem. Soc.* 1916, p. 707.
115. Marcusson. — *Berichte*, 1921, **54**, p. 545. *Ztoch. f. Ang. Chem.* 1921, **34**, 438.
116. Fremy. — Recherches sur la formation des charbons. *C. R. Ac. Sci.*, 1879, **88**, p. 1048.
117. F. Fischer et H. Schrader. — Entsthung und chimische structur der Kohle, 1922, p. 18 et s. Essen.
118. W. Eller. — *Loc. cit.*, p. 17.
119. B. G. Simeck et R. Kassler. — *Brennstof. chem.*, 1932, **13**, p. 121-126.
120. O. Gerngross et H. Herfeld. — Collegium, 1932, N° 743, p. 247-251.
121. F. Fischer et H. Schrader. — *Brennstoff. Chem.*, 1921, **2** p. 218.
122. B. G. Simeck. — *Brennstoff. Chem.*, 1928, **9**, p. 281-385.
123. U. Springer. — *Brennstoff. Chem.*, 1927, **8**, p. 17-20.
124. Strache-Lant. — *Kohlen Chemie*, 1924, p. 227-228.
125. A. Baumann et E. Gully. — Naturwiss, z. Forst. N. Landwirtschaft. München, 1908, N° 1.
126. W. Fuchs. — *Brennstoff. Chem.*, 1927, **8**, p. 337.
127. Ovensven. — *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1912, **35**, p. 651-660.
128. W. Schneider. — Ges. abh. Kenntnis, Kohle, 1919, **3**, p. 164.
129. N. N. Ersmann. — *Zeits Angew. chem.*, 1921, **34**, p. 309.
130. Simeck. — XII[e] Congrès de Chimie Industrielle, 1932, p. 371.
131. P. Woog, J. Givaudon. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 1930, **47**, p. 1419.
132. G. Zumoffen. — *Loc. cit.*, p. 54.
133. H. Rabaté. — *Chim. et Ind.*, mai 1933, vol. 29, N° 5, p. 1026.
134. Donath et Margosches. — *Chem. et Ind.*, 1904, **27**.
135. Von Krefelka. — Inaugural Dissertation. Zurich 1904.
136. C. Engler-Hofer. — Das Erdöl, 1919, **1**.
137. H. Mallison. — *Teer*, 1927, **25**, p. 213.
138. F. Frank. — *Asph. und. Teerind. Zeit.*, 1927, **27**, p. 104.
139. A. Ssachanow. — *Chem. Centralblatt*, 1926, **2**, p. 304.
140. D. Holde. — Teer, 1927, **25**, p. 33.
141. E. J. Fischer. — Asphalte und peche, 1928, p. 4.
142. H. Abraham. — Teer, 1926, **24**, p. 505.
143. Engler. — *Chem. Ztg.*, 1922, **36**, p. 1188.
144. Zaloziecki et Zielinski. — *Chem. Ztg.*, 1912, **36**, p. 1305.
145. Marcusson. — *Mitteilungen*, 1914, **32**, p. 422.
146. D. Holde. — Huiles et graisses. Paris 1929, p. 400, Béranger, édit.
147. Normalverordnsingsblatt für das K. U. K. Heer. imp. impériale, Vienne 1910.
148. Holde et Eckmann. — *Mitteilungen*, 1907, **25**, p. 148.
149. O. Hubert. — Traité d'asphaltage, Paris 1932, p. 32, Béranger, édit.
150. Clifford Richardson. Nature et origine des asphaltes Long-island City 1898. *J. Soc. Chem. Ind.* 1905, p. 310. *Kolloïd-Zeitschrift.*, 1917, **20**, p. 118.

151. Graetz. — Pétroles naturels. Baillère édit., Paris 1931, p. 119
152. Marcusson. — *Z. Angew. Chem.*, 1916, **29**, p. 346, 349.
153. Marcusson. — *Chem. Zeit.*, 1920, **44**, p. 43.
154. D. Holde. — *Loc. cit.*, p. 401.
155. Nastjukoff. — Petroleum, 1908-9, **4**, p. 1336.
156. Holde et Eickmann. — p. 238.
157. Marcusson. — Petroleum, vol. XII, p. 1149.
158. Ssachanow. — Petr., 1925-26, **21**, p. 1441.
159. Marcusson. — *Mitt. mat. Prüf*, 1921, **38**, p. 307, abt. 6.
160. Graefe. — *Z. Angew. chem.*, 1913, **26**, p. 527.
161. Simmersbach. — Bitumen, 1921, **19**, p. 218.
162. G. I. Baragwanath. — *Eng. Min. J.*, 1921, **111**, p. 778.
163. R. E. Kirk et L. H. Reyerson. — *Journ. physical. chem.*, 1925, **29**, p. 865.
164. J. Errera. — *Transact. Faraday. soc.*, 1923, **19**, p. 314.
165. I. F. Nellensteyn. — *Chem. Weekblad*, 1924, **21**, p. 42.
166. A. Graetz. — Pétroles naturels. Baillère édit., Paris 1931, p. 121.
167. Holde et Eickmann. — *Mitteilungen*, 1907, **25**, p. 148.
168. Pretter. — *Chem. Ztg.*, 1909, **33**, p. 917, 926.
169. G. Fée. — *Brennstoff chem.* 1933, **14**, N° 21, p. 401-404.
170. O. Hubert. — *Loc. cit.*, p. 58-59.
171. Woog. — Documentation scientifique, avril 1936, N° 44.
172. L. Dubertret. — Contribution à l'étude géologique de la Syrie septentrionale, **1**.
173. Muller. — Rapport géologique concernant le permis de recherche délivré à M. Capdejelle. H. C. F. Beyrouth, 22 janvier 1934.
174. L. Dubertret. — *Loc. cit.*, p. 75 et suivantes. *Ann. des comb. liq.*, janv.-fév. 1935, N° 1, p. 37.
175. Dubertret. — *Ann. des Comb. liq.*, N° 1, p. 39.
176. Zumoffen, s. j. — *Loc. cit.*, p. 165.
177. Toll. — *Loc. cit.*, p. 847.
178. L. Dubertret. — *Loc. cit.*, p. 46.
179. H. Gault et Nicloux. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 1923, **33**, p. 1252.
180. Heslinga. — Le dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les combinaisons organiques. *Recueil des travaux chim. des Pays-Bas*, 1924, p. 551.
186. Dennstedt. — *Berichte*, 1905, **38**, p. 3730 ; *Ber.*, 1906, **39**, p. 1623 ; 1907, **40**, p. 3677.
182. Baumert. — *Berichte*, 1907, **40**, p. 3475.
183. Jacobsen. *Berichte*, 1907, **40**, p. 3475.
184. L. J. Simon. — *C. R.*, 1922, **174**, p. 1708 ; 1922, **175**, p. 768 ; 1923, **176**, p. 1066 ; 1924, **177**, p. 975.
185. H. Ter Meulen et J. Heslinga. — Nouvelle méthode d'analyse chimique organique. Dunod édit., Paris 1927.
186. Gay-Lussac. *Ann. de Chim.*, 1815, **95**, p. 184 ; 1815, **96**, p. 53.
187. E. P. Griffing et C. L. Alsberg. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, N° 3, p. 1037-40.
188. Dennstedt et Hassler. — *Ch. Ztg.*, 1909, **33**, 770.
189. Henry. — *Journal pharm.*, 1834, 17-28.
190. Kopfer. — *Zanol*, 1878, 17-28.
191. Perkin. — *Soc.*, 1880, **37**, 457 ; *B.*, 1880, **13**, 581.
192. Dennstedt et Hassler. — *Z. anal.*, 1903, **42**, 417.
193. Weil. — *Ber.*, 1910, **43**, 149.
194. Dennstedt et Hassler. — *Ber*, 1910, **43**, 1197.

195. Granacher. — *Helv. chim. acta*, 1919, **2**, 76.
196. Pregl. — La micro-analyse organique quantit., 1923.
197. S. D. Wilson et King. — *Hsien. J. chinesse, chem. soc.*, 1934, **2**, p. 129-135.
198. Mlle Sauerbier. — *J. G. M. Chem. Weekbl.*, 1926, p. 163.
199. Griffing et Alsberg. — *Loc. cit.*, p. 33.
200. Wilson et King. — *Loc. cit.*, p. 43.
201. Dennstedt et Hassler. — *Ch. Ztg.*, 1909, **33**, p. 770.
202. A. Colani. — Traité de Chimie minérale de Pascal, vol. 9, p. 320.
203. T. Meulen et J. Heslinga. — *Loc. cit.*, p. 27.
204. Dumas. — *Ann. de Chim. Phys.*, 1831, **2**, p. 198.
205. Melsens. — *Ann. der. Chem.*, 1846, **60**, p. 112.
206. V. Meyer et Stadier. — *Berichte*, 1884, **17**, p. 1576.
207. Parr et Poweil. — *Ind. Eng. chem.*, 1920, **12**, p. 1077.
208. Harding. — *Ind. eng. chem.*, 1926, **18**, p. 731 ; 1928, **20**, p. 164 ; 1929 **21**, p. 818.
209. Blom. — *Brennst. chem.*, 1929, **10**, p. 307.
210. Marécaux. — *Loc. cit.*
211. Narbutt. — *Zeit. Angew. chem.*, 1922, **35**, p. 238.
212. Eschka-Rothe. — *Mitteilungen*, 1891, **9**, p. 107.
213. S. G. Aronov. — *Koksi Khim.*, 1935, **4**, N° 12, p. 51-54.
214. Hochnel-Kassner. — *Arch. der pharm.*, 1894, **232**, p. 220.
215. Vorlaender et Nolte. — *Berichte*, 1913, **46**, p. 3222.
216. Meyer et Schlegl. — Monastshefte für chemie, 1913, **34**, p. 568.
217. Berthelot, André et Matignon. — *C. R. Acad. Sc.*, 1890, **3**, p. 6.
218. Hempel. — *Zeitschrift für angewandte chemie*, 1904, p. 616.
219. H. Hauser. — Chimie et Industrie, N° spécial, mai 1923, p. 331.
220. Marcusson. — *Chem. Zeitung*, 1910, **34**, p. 417.
221. Weisselberg. — Pétroleum, 1934, **30**, N° 33, p. 1 et 2.
222. Toll. — *Loc. cit.*, p. 850.
223. H. Abraham. — *Loc. cit.*, p. 177.
224. Rabaté. — *Chim. et Ind.*, avril 1933, p. 766-780.
225. E. Damour. — *Chim. et Ind.*, p. 466, N° spéc., mai 1923.
226. Fr. Fischer. — *Zeits angew. chem.*, 1920, **33**,, p. 172.
227. Fr. Fischer. — *Brennstoffchemie*, 1921, **2**, 106.
228. Schrader. — *Brennstoffchemie*, 1921, **2**, p. 182.
229. Nicolardot et Baurier. — *Chim. Ind.*, juillet 1919.
230. J. Barlot. — *Bull. Soc. Chim. de France*, 1934, **1**, N° 7, p. 1014-1016.
231. Engler. — Das Erdol, vol. 1, p. 565.
232. Gault et Hessel. — *C. R.*, 179-171-3. *Ann. chim.*, 10-2-209-68-319-77, 1924.
233. Gault et Sigwalt. — *Thèse doctorat.* Strasbourg 1927.
234. W. Ipatief. — *C. rend. 8e Cong. Chim.*, 1929, p. 115.
235. Radeff. — *Thèse doctorat*, Paris 1934.
236. Gurwitsch. — *Koll. Zeit.*, 11-7.
237. Gault. — Etude sur le cracking. *Bull. du labo. du Pétrole*, p. 419-478. Strasbourg, 1923-24.
238. A. Wilson. — *Proc. Roy. soc. Abstr.*, 1927, **116**, p. 501.
239. W. Allner. — *Pétroleum*, 1922, **18**, p. 1337.
240. J. H. Scholtz. — *Proc. ed. Ind. conf. Bitum. Coal.* Pittsbourg, 1931, **1**, p. 391.
241. E. Barthing. — *Braunkohle*, 1931, **30**, N° 17, p. 348, 355.
242. Nellensteyn. — *J. inst. Pétr. tech.*, 1925, p. 311.
243. Bone et Coward. — *J. Chem. Soc.*, 1908, **93**, p. 1291.
244. Schmitz. — *Erdöl. u. Teer.* 1932, **8**, N° 2-8, p. 27-29 et 44-46.

245. Donald, A. Howes. — *J. of. inst. of. pétr. tech.*, février 1930, p. 54-86.
246. E. Von Pezold. — *Chem. Ztg.*, 1930, **54**, N° 70, p. 678-79.
247. Weindel. — *Brennstoff chem.*, **4**, p. 217-234.
248. G. Vavon et N. Zaharia. — *C. rendu 8e Congrès de chim.*, p. 257.
249. A. F. N. O. R. — B. 6-11, avril 1934.
250. Tourneux. — *Ann. Chim.*, [9], **11**, 237.
251. Tausz. — *Chem. Ztg.*, 1913, **102**, p. 1023.
252. Brame et Hunter. — *J. inst. of. Pétrol. techn.*, 1927, **13**, p. 794.
253. Hugel et J. Hibou. — *C. R. 8e Congrès de Chimie*, p. 301.
254. Franck. — *C. Blatt.*, 1901, **1**, p. 1252.
255. Routalla. — *C. Blatt.*, 1912, **2**, p. 638.
256. C. Kroemer et Boettcher. — Gewerbefleiss (1887) analysé par Holde. *Loc. cit.*, p. 176.
257. Houghton et Browmann. — *Inst. Pétr. techn.*, 1935, **11**, p. 583.
258. Riesenfeld et Bandte. — Auto-Technik, 1927, **16**, p. 7-9.
259. Egloff et Morell. — *Indust. Engin. chem.*, 1926, **18**, 354.
260. Kattwinkel. — *Brennstoff. Chem.*, 1927, **8**, p. 353-58.
261. Andrault de Langeron. — *C. R. 10e Congrès de chimie*, 1930, p. 369.
262. Boisselet. — *Bull. laboratoire du Pétrole*, 1923-1924, p. 96.
263. Holde. — *Loc. cit.*, p. 423.
264. E. Damour et M. Laffargue. — *C. R. Congrès des combustibles liq.*, mai 1923, p. 468.
265. Fischer. — *Zeitzchrift für angewandte Chemie*, 1920, p. 172.
266. Ed. Graefe. — L'industrie des goudrons du lignite, Béranger édit., Paris 1929, p. 33.
267. Mailhe et Malanowiez. — *Thèse Faculté des Sciences de Paris* 1932.
268. Schneider, *loc. cit.* et E. Erdmann. — *Z. angew. chem.*, 1921, **34**, p. 309.
269. Holde. — *Loc. cit.*, p. 428.
270. Cambray. — *Loc. cit.*, p. 400.
271. Robertson. — Bur. of Mines repport (analysé par Marécaux, *Thèse Faculté scienc. de Nancy*, 1934).
272. Holde. — *Loc. cit.*, p. 465.

# TABLE DES MATIÈRES


Pages.

**Avant-propos** ..... 9

**Introduction** ..... 11

**Etude bibliographique** ..... 15

PREMIÈRE PARTIE.

**Nature et propriétés des hydrocarbures minéraux des Pays sous Mandat Français.**

CHAPITRE I. — Constituants et propriétés des roches bitumineuses à matière organique sensiblement insoluble dans les solvants organiques habituels ..... 32

1 Analyse immédiate ..... 34

Région de Kaldoun ..... 41

» de Hasbaya ..... 42

» de Doumar ..... 43

» de Srifa ..... 44

» de Makaren ..... 45

» de Kfar Sélouane ..... 46

» de Hakel et de Sahel Alma ..... 48

2. Matière organique ..... 49

3. Action des solvants ..... 53

*a*) solvants organiques ..... 53

*b*) solvants minéraux ..... 55

CHAPITRE II. — Constituants et propriétés des lignites .... 58

1. Le bitume brut ou Montanwachs ..... 59

2. Les composés humiques ..... 62

*a*) détermination des produits humiques solubles . 64

*b*) détermination des produits humiques polymérisés ..... 68

3. Lignites du Liban-Sud ..... 68
4. Lignites de la région Tannourine-Bécharré ..... 70
5. Lignite terreux des Alaouites ..... 73

Chapitre III. — Constituants et propriétés des roches bitumineuses à matière organique soluble dans les solvants organiques — roches asphaltiques ..... 74
*a*) Terminologie ..... 75
*b*) Origine ..... 76
*c*) Propriétés générales ..... 77
*d*) Le bitume ..... 78

Séparation des constituants ..... 81
*a*) calcaire bitumineux de la région comprise entre Homs et Palmyre ..... 87
*b*) calcaires bitumineux de la région de Lattaquié. 88
*c*) calcaire bitumineux et asphaltides de la région de Hasbaya ..... 91

Gisement de Sohmor ..... 91

Asphaltite de Kaoukaba ..... 92

Chapitre IV. — Le pétrole ..... 94

Chapitre V. — Analyse élémentaire ..... 98
1. Dosage du carbone et de l'hydrogène par la méthode de Heslinga ..... 98
2. Dosage de l'azote par la méthode de Heslinga ..... 107
3. Dosage du soufre ..... 108

Résultats analytiques des roches aphaltiques ..... 113
A) Asphaltite de Hasbaya ..... 113
B) Calcaires bitumineux ..... 114
C) Lignites ..... 115
D) Schistes ..... 116

## DEUXIÈME PARTIE.

### Pyrogénation des roches bitumineuses des Etats du Levant sous Mandat français.


Chapitre I. — Essai des roches au laboratoire..... ... 121

Chapitre II. — Pyrogénation de l'asphaltite de Hasbaya... 127

1. Distillation,..... 128
2. Etude des goudrons.. ..... 131

Pyrogénation des calcaires bitumineux . . . . . 138

1. Région entre Homs et Palmyre.. . ..... 138
2. Région de Lattaquié..... 141
3. Djebel Bichri ..... 142

Chapitre III. — Pyrogénation des lignites..... 144

1. Lignite de Kaitoulé ..... ..... 146
2. Lignite de Blouza ..... ..... 148

Chapitre IV. — Pyrogénation des schistes ... ..... 149

1. Calc-schiste de Kfar-Sélouane.. ..... 152
2. Calc-schiste de Djezzin ..... 153
3. Calcaire de Srifa ..... 155
4. Calcaire de Hasbaya . ..... ..... 156
5. Calc-schiste de Kaldoun..... 157

**Résumé et conclusion** ..... 161

**Index bibliographique** ..... 167

## DEUXIEME THÈSE.

---

**Propositions données par la Faculté :**

**Propriétés que doit avoir une essence (mélange d'hydrocarbures) pour être utilisable comme carburant (spécialement dans un moteur d'automobile).**

Vu et approuvé :
Besançon, le 3 Mars 1937.
*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*
C. TOURNEUX.

Vu et permis d'imprimer,
Besançon, le 4 Mars 1937.
*Le Recteur de l'Académie de Besançon,*
*Président du Conseil de l'Université,*
H. PARISELLE.

IMPRIMERIE M. DECLUME
LONS-LE-SAUNIER.